

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE**  
**PROCESSOS QUÍMICOS**

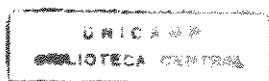
***Equação de Estado Cúbica***  
***com Termo de Repulsão de Kim-Lin-Chao***

Tese de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química  
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Eduardo Vasquez Diaz

Orientador: Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

***Campinas, agosto de 1995***



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	71/UNICAMP
V.	Ex.
VALOR BC/	32514
PROD.	395198
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	13/04/98
N.º CPD	

CM-00105024-7

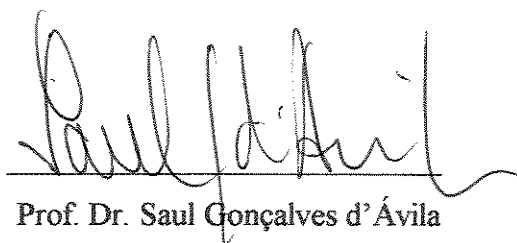
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

V444e Vasquez Diaz, Eduardo  
Equação de estado cúbica com termo de repulsão de  
Kim-Lin-Chao / Eduardo Vasquez Diaz.--Campinas, SP:  
[s.n.], 1995.

Orientador: Saul Gonçalves d'Ávila.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3.  
Equações de estado. I. d'Ávila, Saul Gonçalves. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

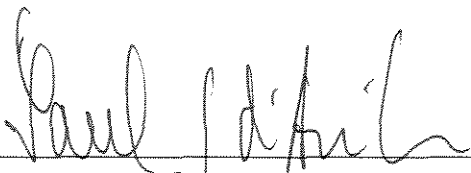
Esta versão correspondente a redação final da tese de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng<sup>o</sup> Eduardo Vasquez Diaz e aprovada pela Comissão Julgadora em 31/08/1995.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Saul d'Ávila', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila


Orientador

Tese defendida e aprovada em 31 de agosto de 1995 pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila



---

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira



---

Prof.ª Dr.ª Maria Alvina Krähenbühl

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila pela orientação e todo apoio dispensado na elaboração desta Tese de Mestrado.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas, Luiz, Maria Helena, Paul, Moilton, Ana, Vânia, Eliana e Lu, pelo interesse, companheirismo durante a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior pelo suporte financeiro.

## ÍNDICE

Resumo	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	vi
Nomenclatura	viii
Capítulo I Introdução	1
Capítulo II Revisão Bibliográfica	6
II.1 Equações P-V-T com o Termo de Repulsão de Kim-Lin-Chao	15
Capítulo III Fundamentos Teóricos	18
III.1 Função Partição Canônica	19
III.2 Função Partição Generalizada de van der Waals	23
III.3 Relação P-V-T KLC1	28
Capítulo IV Representação da Isoterma crítica por EECs	33
IV.1 Análise dos limites de aplicabilidade das EECs	34
IV.2 Equação ABT	44
IV.3 Isotermas Críticas previstas pelas relações P-V-T KLC1, KLC2, ABT e outras equações	48
IV.4 Considerações sobre a Abordagem de Kahl no cálculo das propriedades na região de saturação	53
Capítulo V Desenvolvimento das Correlações para as EECs KLC1 e ABT	60
V.1 Equação KLC1	61
V.2 Equação ABT	66
V.3 Extensão para Misturas	72
V.3.1 Ajuste dos parâmetros de interação binária $ka_{ij}$ e $kb_{ij}$	74

Capítulo VI	Aplicação das EECs KLC1 e ABT	75
VI.1	Predição de Propriedades de Substância Pura	76
VI.2	Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor	80
VI.2.1	Misturas Binárias	80
VI.2.1.1	Baixas Pressões	80
VI.2.1.2	Altas Pressões (Em Condições Subcríticas)	83
VI.2.1.3	Altas Pressões (Em Condições Supercríticas)	86
VI.2.2	Misturas Ternárias	88
Capítulo VII	Conclusões e Sugestões	89
VII.1	Conclusões	90
VII.2	Sugestões para futuros trabalhos	91
Apêndice A		92
Apêndice B		101
Apêndice C		122
Abstract		146
Referências Bibliográficas		150

## RESUMO

É proposta uma Equação de Estado Cúbica (EEC) com termo de repulsão de Kim-Lin-Chao (KLC1) para correlacionar dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de 353 componentes puros, apolares e polares, e de misturas em ampla faixa de temperatura e pressão. A equação tem desempenho equivalente ou ligeiramente superior a outras EECs da literatura como as equações de Peng e Robinson (PR) e Aznar (AZN) em todas as faixas de pressão. A equação KLC1 se mostra menos adequada para prever volumes de líquido a altas pressões que a equação PR nas mesmas condições. É também analisada a limitação das EECs na representação de dados P-V-T na região crítica em termos dos parâmetros críticos de uma única EEC geral proposta por Abbott. A análise mostra que eventuais melhorias independem da origem do termo repulsivo. É proposta uma diferente metodologia para obter os parâmetros críticos da EEC com termo repulsivo de vdW proposta por Abbott (ABT), mais flexível para representar dados P-V-T. A obtenção dos cinco parâmetros críticos da EEC ABT (específicos à cada substância) envolve o ponto crítico, a informação dos dados da isoterma crítica experimental e o comportamento do parâmetro  $b$  na região de saturação. No entanto, os parâmetros da equação ABT estão disponíveis apenas para seis substâncias: Argônio, Metano, Etileno, Dióxido de Carbono, Nitrogênio e Água, para as quais, neste trabalho, se dispõe das isotermas críticas, limitando uma investigação mais aprofundada. É também estudada a abordagem de Kahl frente à regra das áreas de Maxwell, revelando que, apesar de ser incorreto o uso da regra das áreas de Maxwell no ajuste dos parâmetros, é inevitável sua substituição, já que a regra de Kahl não está plenamente desenvolvida. Cálculos de ELV pela equação KLC1 de misturas envolvendo componentes apolares e polares em ampla faixa de pressão são apresentados. A equação KLC1, aplicada aos sistemas binários, tem, em geral, melhor desempenho do que a equação AZN (em temperaturas subcríticas) e o modelo UNIQUAC (à baixas pressões). Contudo o modelo UNIQUAC tem melhor desempenho que KLC1 e AZN em sistemas ternários à baixas pressões. Cálculos de ELV de misturas binárias pela equação ABT, para as quais se dispõem dos parâmetros críticos dos componentes, indicam a boa possibilidade de aplicação da equação no tratamento de misturas de fluidos densos.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1	Contribuição repulsiva no fator de compressibilidade ( $Z_{rep}$ ) versus densidade reduzida ( $\eta$ ). Termos Repulsivos de: van der Waals (vdW); Kim-Lin-Chao (KLC); Carnahan-Starling (CS); e dinâmica molecular do Modelo de Esferas Rígidas (MD)	4
Figura III-1a	Volume livre de vdW, KLC e CS vs $\eta$	30
Figura III-1b	Volume livre ao longo da isoterma crítica do argônio de vdW, KLC e CS vs $\rho$	30
Figura III-2	Potencial Atrativo Médio ao longo da isoterma crítica do argônio de PR, KLC1 e DP vs $\rho$	31
Figura IV-1a	Melhor representação da região crítica (Caso I-b)	41
Figura IV-1b	Melhor representação da densidade (Caso II-b)	41
Figura IV-1c	Melhor representação da densidade (Caso III-b)	41
Figura IV-2	Procedimento (Simplificado) para determinação dos Parâmetros Críticos da Equação ABT	46
Figura IV-3a	Isoterma Crítica do Argônio	48
Figura IV-3b	Isoterma Crítica do Neônio	48
Figura IV-3c	Isoterma Crítica do Metano	49
Figura IV-3d	Isoterma Crítica do Etileno	49
Figura IV-3e	Isoterma Crítica do Dióxido de Carbono	49
Figura IV-3f	Isoterma Crítica da Água	49
Figura IV-4	Isotermas críticas geradas para o n-butano a partir das equações Medeiros, SRK, KLC1, DP, PR, KLC1 (modificado), e Martin	51
Figura IV-5	Diagrama P-V-T de substância pura (qualitativo)	53
Figura IV-6a	Valores de $c/c_C$ vs. $T_R$ ajustados diretamente com dados de $P^{SAT}$ e $\rho_{liq}$ pela eq. de Nitsche	57
Figura IV-6b	Valores de $(\Delta T)_R$ vs. $T_R$ ajustados pela equação de Nitsche	57
Figura IV-7	Predição da Isoterma Crítica do n-butano pelas equações KLC1, DP, PR, e Nitsche	58
Figura V-1	Determinação dos valores $a^{ótimo}_s$ da equação KLC1	62
Figura V-2	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e expressão $\alpha_{KLC1}(T_R)$ (eq. V-2a) ajustada para diversas substâncias	62
Figura V-3	Cálculo dos coeficientes da expressão $\alpha_{KLC1}(T_R)$	64
Figura V-4	Determinação de parâmetros críticos e valores de $a^{ótimo}_s$ e $b^{ótimo}_s$ da equação ABT	67
Figura V-5a	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e $b/b_C$ e curvas $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$ para Ar	69
Figura V-5b	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e $b/b_C$ e curvas $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$ para N <sub>2</sub>	69
Figura V-5c	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e $b/b_C$ e curvas $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$ para CH <sub>4</sub>	69
Figura V-5d	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e $b/b_C$ e curvas $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$ para CO <sub>2</sub>	69
Figura V-5e	Valores “ótimos” de $a/a_C$ e $b/b_C$ e curvas $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$ para H <sub>2</sub> O	69
Figura V-6	Cálculo dos coeficientes da expressão $\alpha_{ABT}(T_R)$ e $\beta_{ABT}(Tr)$	71

Figura VI-1a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 414	N-Heptano/Etilbenzeno (327.76 K)	82
Figura VI-1b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 20	Etanol/Trietilamina (308.0 K)	82
Figura VI-1c	Diagrama T-x1-y1 para Sistema 17	Benzeno/Etanol (0.533289 bar)	83
Figura VI-2a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 504	Nitrogênio/Metano (110.93 K)	84
Figura VI-2b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 539	Eteno/Dióxido de Carbono (231.55 K)	85
Figura VI-2c	Diagrama T-x1-y1 para Sistema 598	N-Pentano/N-Heptano (10.132 bar)	85
Figura VI-3a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 755	N-Propano/Etanol (375.0 K)	87
Figura VI-3b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 716	Dióxido de Carbono/Tolueno (352.59 K)	87
Figura VI-3c	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 759	Argônio/Metano (164.0 K)	88
Figura B-1a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 183	Hexafluorbenzeno/Ciclohexano (303.15 K)	119
Figura B-1b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 124	N-Decano/Acetona (33.15 K)	119
Figura B-1c	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 279	Etanol/Água (1.01325 bar)	119
Figura B-1d	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 443	Clorobenzeno/Ácido Propiônico (313.15 K)	119
Figura B-1e	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 463	Dicloroetano/Ácido Acético (1.01325 bar)	119
Figura B-1f	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 1	Metanol/1,2-Dicloroetano (333.15 K)	119
Figura B-2a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 507	Nitrogênio/Monóxido de Carbono (105.0 K)	120
Figura B-2b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 527	Metano/N-Propano (190.93 K)	120
Figura B-2c	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 534	Metano/Hexano (183.15 K)	120
Figura B-2d	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 543	Etano/Sulfeto de Hidrogênio (283.15 K)	120
Figura B-2e	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 549	Etano/Metanol (298.15 K)	120
Figura B-2f	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 579	Sulfeto de Hidrogênio/Água (343.15 K)	120
Figura B-3a	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 702	Dióxido de Carbono/Etano (291.15 K)	121
Figura B-3b	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 737	Etano/N-Heptano (27.58 bar)	121
Figura B-3c	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 733	Etano/N-Pentano (410.93 K)	121
Figura B-3d	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 798	Nitrogênio/Dióxido de Carbono (270.0 K)	121
Figura B-3e	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 721	Nitrogênio/Dióxido de Carbono (223.15 K)	121
Figura B-3f	Diagrama P-x1-y1 para Sistema 724	Eteno/N-Butano (344.26 K)	121

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV-1	Parâmetros das EECs na forma geral	38
Tabela IV-2	Resultados do estudo de parâmetros da isoterma crítica do Argônio	40
Tabela IV-3	Parâmetros Críticos da Equação ABT para Água, Dióxido de Carbono, Etileno, Argônio, Nitrogênio	47
Tabela V-1	Parâmetros Críticos da Equação ABT para Água, Dióxido de Carbono, Etileno, Argônio, Nitrogênio	68
Tabela VI-1	Desvios Médios Percentuais preditos pelas EECs KLC1, PR e AZN	77
Tabela VI-2	Desvios Médios Percentuais preditos pelas EECs ABT, KLC1, PR e AZN	78
Tabela VI-3	Desempenho Global de KLC1, AZN e UNIQUAC à baixas pressões	81
Tabela VI-4a	Desempenho Global de KLC1 e AZN à altas pressões (subcríticos)	84
Tabela VI-4b	Desempenho Global de KLC1, AZN e ABT à altas pressões (subcríticos)	84
Tabela VI-5a	Desempenho Global de KLC1 e AZN à altas pressões (supercríticos)	86
Tabela VI-5b	Desempenho Global de KLC1, AZN e ABT à altas pressões (supercríticos)	86
Tabela VI-6	Desempenho Global de KLC1, AZN e UNIQUAC	88
Tabela A-1	Constantes Ajustadas para a EEC KLC1	93
Tabela A-2	Constantes Ajustadas para a EEC ABT	100
Tabela B-1a	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo não-polar- não-polar	102
Tabela B-1b	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo não-polar- fracamente-polar	103
Tabela B-1c	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo não-polar- fortemente-polar	104
Tabela B-1d	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo fracamente polar- fortemente-polar	105
Tabela B-1e	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo fortemente polar- fortemente-polar	106
Tabela B-1f	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo Aquosos	107
Tabela B-1g	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo Imiscível	107
Tabela B-1h	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (baixas pressões) com Sistemas do Tipo contendo ácidos carboxílicos	107
Tabela B-2a	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (altas pressões/subcríticos) Sistemas contendo compostos preferencialmente apolares	108
Tabela B-2b	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (altas pressões/subcríticos) Sistemas contendo substâncias polares	112
Tabela B-2c	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (altas pressões/subcríticos) com a Equação ABT	113

Tabela B-3a	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (altas pressões/supercríticos)	114
Tabela B-3b	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Binários (altas pressões/supercríticos) com a Equação ABT	117
Tabela B-4	Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha em Sistemas Ternários (baixas pressões)	118

## NOMENCLATURA

### ALFABETO LATINO

$A$	energia livre de Helmholtz, parâmetro $a$ na forma $Z$
$a$	parâmetro do termo atrativo das equações de estado
$b$	co-volume de vdW, parâmetro das equações de estado
$B$	parâmetro $b$ na forma $Z$
$B$	segundo coeficiente virial
$C_v^{liq}$	capacidade calorífica a volume constante do líquido
$C_v^{vap}$	capacidade calorífica a volume constante do vapor
$c$	parâmetro das equações de estado, parâmetro relacionado ao comprimento da cadeia da molécula na equação de Kubic (eq. II-9), constante da expressão de $\alpha_{KLC1}$ , $\alpha_{ABT}$ , ou $\beta_{ABT}$
$c^R$	parâmetro relacionado a contribuição rotacional na equação CCOR (eq. II-8)
$d$	parâmetro das equações de estado
$e$	parâmetro das equações de estado
$E^{CONF}$	energia configuracional (eq. III-17)
$E_i$	energia de um estado energético $i$
$G$	energia livre de Gibbs por mol
$g$	função de distribuição aos pares (eq. III-15)
$h$	constante de Planck (eq. III-8)
$k$	constante de Boltzmann
$ka_{ij}$	parâmetro de interação binária relacionado ao parâmetro $a$ (eq. V-9a)
$kb_{ij}$	parâmetro de interação binária relacionado ao parâmetro $b$ (eq. V-9b)
$k_{ij}$	parâmetro de interação binária
$m$	massa da molécula
$N$	número " $N$ " de moléculas
$N_A$	número de Avogadro
$P$	pressão
$P_{ATR}$	termo atrativo na forma $P$
$P_{REP}$	termo repulsivo na forma $P$
$Q$	função partição canônica
$q$	função partição de uma molécula
$R$	constante dos gases ideais
$r$	relacionado ao vetor radial (coordenadas esféricas)
$S$	função objetivo
$T$	temperatura
$U$	energia interna

$u$	energia potencial de interação
$V$	volume
$\underline{V}$	volume específico
$V^F$	volume livre
$x$	fração molar da fase líquida
$y$	fração molar da fase vapor
$Z$	fator de compressibilidade
$z$	fração molar da fase líquida ou fração molar da fase vapor
$Z$	integral configuracional (eq. III-9)
$Z_{\text{REP}}$	termo repulsivo na forma $Z$

## SOBRESCRITO

$\wedge$	indica parâmetro na forma reduzida
CONF	relacionado a propriedade configuracional
CS	relativo ao termo repulsivo de Carnahan-Starling
KLC	relativo ao termo repulsivo de Kim-Lin-Chao
$M$	relativo à contribuição “macia”
ND	relativo à contribuição de núcleo duro
PR	relativo ao termo repulsivo de Peng-Robinson
$sat$	relativo à região de saturação
vdw	relativo ao termo repulsivo de van der Waals

## SUBESCRITO

0,1, ou 2,	relativo à constante $c$ da expressão de $\alpha_{\text{KLC1}}$ ou $\alpha_{\text{ABT}}$
3 ou 4	relativo à constante $c$ da expressão de $\beta_{\text{ABT}}$
$a, b, c, d$ , ou $e$	relativo ao parâmetro $a, b, c, d$ , ou $e$
ATR	relativo à contribuição atrativa
C	indica a condição $T=T_c$
CALC	propriedade calculada
E	relativo à contribuição eletrônica da molécula
EEC	propriedade calculada com a EEC
EXP	valor experimental da propriedade
EXT	relativo à contribuição “externa” da molécula
$i$	relativo a um estado energético $i$ , relativo ao componente $i$
INT	relativo à contribuição “interna” da molécula
$j$	relativo ao componente $j$
$liq$	relativo ao líquido saturado
$m$	relativo a mistura
R	indica propriedade reduzida, relativo à contribuição rotacional da molécula

REP	relativo à contribuição repulsiva
T	relativo à contribuição translacional da molécula
V	relativo à contribuição vibracional da molécula
vap	relativo ao vapor saturado

## ALFABETO GREGO

$\gamma$	coeficiente de atividade
$\phi$	coeficiente de fugacidade, potencial médio
$\Lambda$	comprimento de onda de Broglie (eq. III-8)
$\rho$	densidade específica
$\eta$	densidade reduzida, parâmetro da equação de Abbott (II-5)
$\omega$	fator acêntrico
$\zeta$	fator de compressibilidade predito pela EEC
$\Delta$	indica variação da propriedade entre dois estados
$\Delta T$	integral na temperatura que advém da regra de Kahl (eq. IV-21)
$\Delta$	parâmetro $\delta$ em termo adimensional (forma Z)
$E$	parâmetro $\varepsilon$ em termo adimensional (forma Z)
$H$	parâmetro $\eta$ em termo adimensional (forma Z)
$\delta$	parâmetro da equação de Abbott (II-5)
$\varepsilon$	parâmetro da equação de Abbott (II-5)
$\Theta$	parâmetro da equação de Abbott (II-5)
$\Theta^*$	parâmetro $\Theta$ em termo adimensional (forma Z)
$\Omega$	parâmetro crítico da equação de estado
$\lambda$	parâmetro da equação geral proposta por Abbott (eq. IV-1)
$\mu$	parâmetro da equação geral proposta por Abbott (eq. IV-1)
$\nu$	parâmetro da equação geral proposta por Abbott (eq. IV-1)
$\alpha$	parâmetro da equação geral proposta por Abbott (eq. IV-1), expressão que corrige o parâmetro $a$ com a temperatura nas equações de estado
$\beta$	parâmetro da equação geral proposta por Abbott (eq. IV-1), expressão que corrige o parâmetro $b$ com a temperatura na equação ABT

## SUBESCRITO

$\Theta, \eta, \delta$  ou  $\varepsilon$  relativo ao parâmetro  $\Theta, \eta, \delta$  ou  $\varepsilon$  da equação proposta por Abbott

# Capítulo I

## *Introdução*



## I. INTRODUÇÃO

O projeto e a simulação de plantas químicas envolvem diretamente cálculos de equilíbrio de fases, uma vez que 70% a 90% dos custos de operação e de investimentos se relacionam a equipamentos de separação e purificação (Sandler (1990)). Hoje em dia, encontram-se disponíveis para o Engenheiro Químico diversos simuladores comerciais dotados de modelos termodinâmicos, apropriados para os cálculos rotineiros de equilíbrio de fases, tais como: Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), Equilíbrio Líquido-Líquido, e Equilíbrio Sólido-Líquido.

Para prever o equilíbrio líquido-vapor, duas metodologias são utilizadas para expressar as fugacidades dos componentes da mistura: a abordagem  $\gamma - \hat{\phi}$  e a abordagem  $\hat{\phi} - \hat{\phi}$ . No primeiro caso, utiliza-se um modelo para obter os coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ) da fase líquida (por exemplo: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC, ou ASOG) e um outro modelo que fornece os coeficientes de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) da fase vapor (por exemplo as equações de estado de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Virial ou ainda Benedict-Webb-Rubin-Starling (BWRS)). No segundo caso, as duas fases são representadas por equações de estado P-V-T, a partir das quais são calculados os coeficientes de fugacidade  $\hat{\phi}_i$ . Via de regra, a abordagem  $\gamma - \hat{\phi}$  tem seu melhor desempenho a baixas pressões, enquanto que a abordagem  $\hat{\phi} - \hat{\phi}$  é mais eficiente a médias e altas pressões.

Em particular, as Equações de Estado Cúbicas (EEC) de Peng-Robinson (PR) (1976) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972) nas formas originais têm se mostrado convenientes para os cálculos de ELV de sistemas contendo compostos apolares. Através de bancos de dados contendo constantes específicas a cada substância também é possível fazer a extensão deste tipo de equação aos compostos polares, como no trabalho de Aznar (1991).

Usando relações termodinâmicas, mostra-se que as equações de estado explícitas em pressão, ou seja, na forma  $P$ , podem ser consideradas como a soma de duas contribuições, as quais, por argumentos fornecidos pela Mecânica Estatística, são identificadas como resultantes das ações de forças repulsivas e de forças atrativas presentes quando da interação entre moléculas. A equação pode, então, ser escrita como (Carnahan e Starling (1972)):

$$P = P_{\text{REP}} + P_{\text{ATR}}$$

(eq. I.1)

As equações de PR e de SRK têm como base o termo repulsivo da equação de van der Waals (vdW). Van der Waals obteve a expressão do termo repulsivo supondo as moléculas como sendo esferas rígidas que interagem entre si duas-a-duas devido apenas ao contato por ocasião de “choques”, atingindo, momentaneamente, nesta condição, a energia potencial infinita. Embora este termo repulsivo possa ser considerado realista a baixas pressões, o modelo falha quando a densidade aumenta, pois um maior número de moléculas estaria envolvido numa mesma interação. O termo atrativo é empírico e específico de cada equação.

Apesar de os termos atrativos e repulsivos das EECs não serem “exatos”, os bons resultados obtidos nos cálculos são atribuídos a um cancelamento de “erros”. Em princípio, termos atrativos e repulsivos mais realistas poderão vir a melhorar o desempenho e ampliar a faixa de aplicabilidade das Equações de Estado. Esta expectativa é que tem motivado a publicação de vários trabalhos envolvendo EEC, como demonstra a revisão de Anderko (1990).

Neste trabalho o enfoque é dado ao termo repulsivo. Na Figura I-1 é apresentado um gráfico comparativo da contribuição repulsiva ao fator de compressibilidade  $Z_{\text{REP}}$  versus densidade reduzida  $\eta$ . Os termos repulsivos das equações de van der Waals (vdW), Kim-Lin-Chao (KLC) (Kim, Lin e Chao (1983)), e Carnahan-Starling (CS) (Carnahan e Starling (1972)) são dados em termos de  $\eta$  pelas equações I-2, I-3 e I-4:

$$Z_{\text{REP}}^{\text{vdW}} = \frac{1}{(1-4\eta)}$$

(eq. I-2)

$$Z_{\text{REP}}^{\text{KLC}} = \frac{(1+3.08\eta)}{(1-1.68\eta)}$$

(eq. I-3)

$$Z_{\text{REP}}^{\text{CS}} = \frac{(1+\eta+\eta^2-\eta^3)}{(1-\eta)^3}$$

(eq. I-4)

onde  $\eta = b/4V$ . O parâmetro  $b$  dado na densidade reduzida possui significado físico: é o volume excluído de van der Waals por mol, ou seja, o volume ao qual não é permitido o acesso de uma molécula esférica por mol. Os resultados “exatos” da dinâmica molecular do modelo de esferas rígidas (MD) Alder (1968) são também indicados.

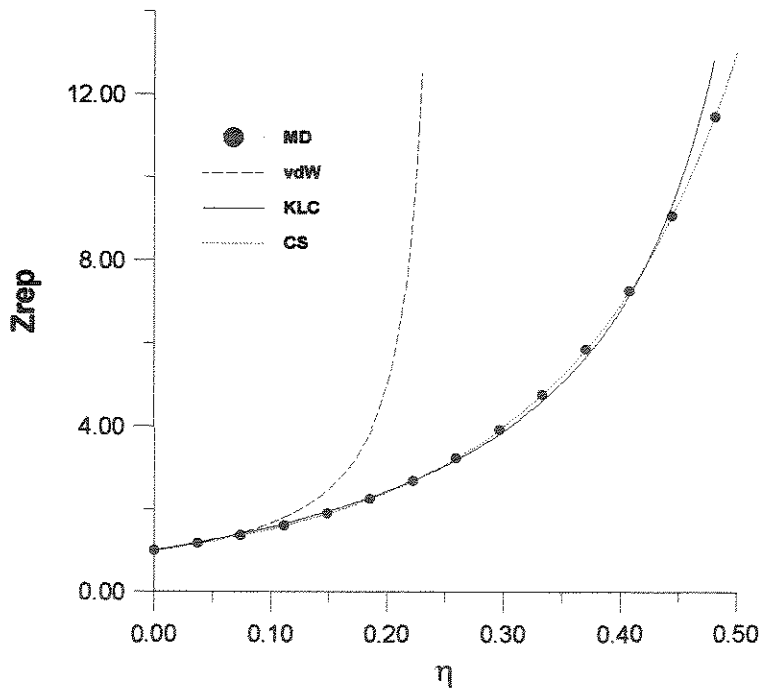


Fig. I-1 Contribuição repulsiva no fator de compressibilidade ( $Z_{\text{rep}}$ ) versus densidade reduzida ( $\eta$ ).

Termos Repulsivos de: van der Waals (vdW); Kim-Lin-Chao (KLC);  
Carnahan-Starling (CS); dinâmica molecular do Modelo de Esferas Rígidas (MD).

(Obs: Mesmo valor do parâmetro  $b$  para todas as equações)

Como pode-se observar pela Figura I-1, tanto o termo repulsivo de CS, quanto o de KLC, propostos empiricamente, se aproximam mais dos resultados da dinâmica molecular de esferas rígidas (MD) do que o termo repulsivo de vdW. Este último, embora adote também o conceito de esferas rígidas, não leva em conta a sobreposição de volumes excluídos que ocorre a altas densidades.

Na literatura têm sido propostas diversas equações de estado com o termo repulsivo de CS. Porém, este termo repulsivo, quando combinado com qualquer termo atrativo, que no mínimo deve ser quadrático em densidade, gera um polinômio de quinto grau ou superior, o que implica na utilização de métodos numéricos para a resolução do polinômio. Se algumas das raízes do polinômio se encontrarem “muito próximas”, surge o inconveniente de escolher a raiz correspondente à melhor expressão da compressibilidade.

Em contra partida, o termo repulsivo de KLC, de desempenho praticamente equivalente a CS, por ser mais simples, é mais flexível e pode ser combinado a outros termos atrativos, resultando em equações de terceiro grau ou superior. Sendo que as equações de terceiro grau são preferidas, pois possuem solução analítica.

Neste trabalho explora-se a possibilidade de se obter EECs com o termo repulsivo de KLC, com desempenho comparável ou melhor do que aquele apresentado pelas equações PR e SRK, atualmente empregadas rotineiramente nos simuladores comerciais. A argumentação é apoiada em uma análise da representação das isothermas críticas por EECs.

## Capítulo II

### *Revisão Bibliográfica*

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na literatura encontram-se numerosas referências a respeito de relações P-V-T, desde as mais simples EECs a dois parâmetros, como a de Soave (1972) e a de Peng e Robinson (1976), usadas em cálculos de ELV, até equações não-cúbicas contendo mais de 100 constantes para cobrir todo o diagrama P-V-T de substância pura, como a equação de Schmidt e Wagner (1985). A revisão mais recente da literatura sobre Equações de Estado é aquela de Anderko (1990). A revisão neste capítulo se prenderá exclusivamente aos trabalhos relacionados diretamente com a proposta desta Tese.

As EECs são de particular interesse na Engenharia devido a sua simplicidade. Quando da sua resolução, a equação cúbica apresenta apenas três raízes, sendo que à maior se atribui o volume do vapor, à menor o volume do líquido e a intermediária não possui significado físico. Estas equações têm produzido bons resultados na predição de propriedades de substâncias puras e de misturas apolares em ELV. Contudo, quando as misturas contêm espécies químicas muito diferentes, torna-se obrigatório o uso de parâmetros de interação binária para uma melhor representação do ELV. Se os componentes são polares, os resultados das predições deixam a desejar, sendo, no entanto, possível correlacionar dados experimentais para fins de interpolação e extrapolação.

Dentro do tema EECs, três trabalhos devem ser inicialmente comentados devido às suas observações fundamentais: Martin (1968 e 1979) e Abbott (em Chao e Robinson(1979)). O primeiro trabalho de Martin faz considerações sobre as condições que as equações de estado devem satisfazer para representar corretamente o diagrama P-V-T de substância pura, revelando as possibilidades do emprego das EECs. O segundo trabalho de Martin e o de Abbott abordam as limitações das EECs quanto a representação da curva da pressão de vapor e da isoterma crítica por parte dessas equações. Das informações destes trabalhos conclui-se que as EECs não podem representar exatamente uma isoterma crítica e, possivelmente, também as outras isotermas do diagrama, uma vez que a

“natureza” das isotermas experimentais não é cúbica. Além disto, os autores fazem observações com respeito aos parâmetros para o projeto de novas equações de estado.

A primeira EEC, baseada em argumentos moleculares, proposta para representar ambas as fases, líquida e gasosa, com um mesmo conjunto de parâmetros, é a equação de van der Waals de 1873, dada abaixo:

$$P = \frac{RT}{(\underline{V} - b)} - \frac{a}{\underline{V}^2} \quad (\text{eq. II-1})$$

Do ponto de vista qualitativo, a equação detém três características básicas que uma equação de estado com intenções de prever o comportamento de gases e líquidos em toda a faixa de temperatura deve ter, entre outras: engloba o conceito de gás ideal; apresenta multiplicidade nas raízes; reconhece a baixa compressibilidade dos líquidos. Todavia, do ponto de vista quantitativo, a equação de vdW deixa a desejar nos cálculos das compressibilidades.

A equação Redlich e Kwong (1949) (RK) foi a primeira EEC empregada com sucesso em cálculos de propriedades termodinâmicas para fins de engenharia:

$$P = \frac{RT}{(\underline{V} - b)} - \frac{a}{\sqrt{TV}(\underline{V} + b)} \quad (\text{eq. II-2}).$$

RK mantém o termo repulsivo de vdW e modifica a expressão da contribuição atrativa, introduzindo neste, também, a dependência da temperatura.

Qualitativamente a equação RK é equivalente à equação vdW. Quantitativamente, a equação pode ser usada para cálculos de compressibilidade de gases apolares de baixo peso molecular a pressões elevadas, porém na região de líquido apresenta resultados pobres.

Embora diversos autores já observassem que o ajuste da dependência do parâmetro  $a$  nas EECs com a temperatura é fundamental para a reprodução de dados de pressão de vapor, a primeira forma generalizada desta dependência bem sucedida foi proposta por Wilson (1964), na forma dada pelas equações II-3a, II-3b e II-3c envolvendo a temperatura reduzida  $T_R = T/T_C$  e o fator acêntrico  $\omega$ .

$$P = \frac{RT}{(\underline{V} - b)} - \frac{a(T_R, \omega)}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad (\text{eq. II-3a})$$

$$a(T_R, \omega) = a_C \cdot \alpha(T_R, \omega) = a_C \cdot T_R \cdot \left( 1 + \frac{(1.57 + 1.62 \cdot \omega)}{T_R} \right) \quad (\text{eq. II-3b})$$

$$b = b_C \quad (\text{eq. II-3c})$$

Em seu trabalho, Wilson mostrou que a equação poderia ser empregada nos cálculos de ELV de misturas.

Com base no trabalho de Wilson, Soave (1972) propôs a equação Soave-Redlich-Kwong (SRK) onde a expressão de  $\alpha$  é dada por:

$$\alpha(T_R, \omega) = T_R \cdot \left( 1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left( 1 - T_R^{1/2} \right) \right)^2 \quad (\text{eq. II-3d})$$

Conseguindo uma melhor predição da pressão de vapor, Soave obteve excelentes resultados com a sua EEC no cálculo de ELV de misturas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Contudo, por se tratar de uma equação a dois parâmetros, o fator de compressibilidade crítico das equações RK e SRK é obrigatoriamente fixo ( $\zeta_C = 0.333...$ ), pois as condições de estabilidade intrínseca têm de ser satisfeitas. Como a maioria das substâncias possui fator de compressibilidade



crítico na faixa de 0.27 a 0.29, a predição das densidades de líquido próximas à região crítica fica prejudicada.

Posteriormente, Peng e Robinson (1976), tendo em vista os resultados de Soave, propuseram um outro termo atrativo, de modo a se obter um menor valor para o fator de compressibilidade crítico ( $\zeta_C = 0.3074$ ), resultando na equação PR dada abaixo:

$$P = \frac{RT}{(\underline{V} - b)} - \frac{a(T_R, \omega)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (\text{eq. II-4a})$$

onde

$$a(T_R, \omega) = a_C \cdot \alpha(T_R, \omega) = a_C \cdot T_R \cdot \left(1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_R^{1/2})\right)^2 \quad (\text{eq. II-4b})$$

e

$$b = b_C \quad (\text{eq. II-4c})$$

Com a equação PR obtém-se menores desvios médios nas densidades de líquido em relação àqueles encontrados para a equação SRK, em especial na região crítica (Trebble e Bishnoi (1987)).

Uma observação importante relacionada ao desempenho das EECs na região crítica é feita por Bian et al. (1992). Segundo estes autores, a fim de se reproduzir o fator de compressibilidade no ponto crítico, deve-se utilizar os parâmetros críticos, implícitos nas expressões de  $a_C$  e  $b_C$ , com até doze algarismos significativos. Por exemplo, na equação PR deve-se empregar  $\Omega_a = 0.457235528921$  e  $\Omega_b = 0.077796073904$  em lugar de  $\Omega_a = 0.45724$  e  $\Omega_b = 0.07780$ , como indicado no artigo original de Peng e Robinson (1976)

Em grande número, autores têm proposto alterações nos parâmetros  $a$  e/ou  $b$  das equações SRK e PR a fim de melhorar a predição da pressão de vapor e/ou da densidade, e ainda estender a

aplicação a outras substâncias, em especial compostos polares. Dentre estes autores, pode-se ressaltar:

Stryjek e Vera (1986 a e b) que modificaram a dependência da temperatura no parâmetro  $a$  da equação PR para melhorar seu desempenho às baixas temperaturas, introduzindo mais outros dois parâmetros característicos dos componentes puros;

Melhem (1989) que ressaltou que as expressões até então propostas da variação do parâmetro atrativo  $a$  com a temperatura não incorporavam o conceito de que as forças atrativas devem tender para zero a temperaturas acima da crítica e apresenta nova forma de dependência com relação a temperatura para este parâmetro na equação SRK;

E Aznar (1991) que, também corrigindo o parâmetro  $a$  com a temperatura, propôs a inclusão de três constantes ajustáveis para cada composto, correlacionando muito bem dados de pressão de vapor, inclusive de compostos polares e aromáticos com as equações SRK e PR. A modificação da equação de PR por Aznar será tratada neste trabalho pela sigla AZN.

Além destes, os seguintes trabalhos, também interessantes, tratam destas modificações: Silva Jr. (1976), Ravagnani (1983), Mathias e Copeman (1983), Twu et al. (1991) e Verotti (1993).

Outros autores, seguindo Soave e Peng e Robinson, propuseram a inclusão de novos parâmetros no termo atrativo objetivando uma melhor representação das isothermas críticas e/ou subcríticas. Dentre estes, pode-se destacar:

Schmidt e Wenzel (1979) e Patel e Teja (1982) que desenvolveram equações a três parâmetros e utilizam o conceito de fator de compressibilidade pseudo-crítico vinculado ao ajuste dos dados de densidade de líquido, melhorando a predição da densidade;

Adachi, Lu, e Sugie (1983) que estudaram diversas combinações de termos atrativos e repulsivos e encontraram como melhor combinação o termo repulsivo de vdW e o atrativo de RK

numa equação a quatro parâmetros. A seguir, em Adachi, Lu, e Sugie (1986), os autores concluem que, para dar flexibilidade a equação cúbica, é necessária a utilização de cinco parâmetros;

Trebbles e Bishnoi (1987 e 1988) que também apresentaram uma EEC com quatro parâmetros, onde o co-volume de vdW ( $b$ ) e o fator de compressibilidade pseudo-crítico foram otimizados para melhor representar as isotermas críticas e apresentaram resultados da predição de propriedades termodinâmicas para compostos simples. Posteriormente, Salim e Trebbles (1991), revisando a equação encontraram que qualquer dependência da temperatura do parâmetro  $b$  das equações tipo vdW levará a anomalias na predição de propriedades de fluidos puros sobre condições extremas e propõem nova dependência com a temperatura para os parâmetros de forma generalizada;

Kumar e Starling (1982) que propuseram um termo único para a repulsão e a atração também a cinco parâmetros. Porém os autores relaxam as condições de ponto crítico, o que não é desejável, pois é sabido que esta metodologia pode levar a desvios no cálculo de entalpias próximas à região crítica;

Abbott (em Chao e Robinson(1979)) mostrou que todas as EECs podem ser reduzidas a uma só forma geral, que, não por coincidência, é a mesma de Kumar e Starling (1982). No mesmo trabalho, Abbott revela que da equação geral chega-se diretamente a uma forma alternativa onde aparece o termo repulsivo de vdW.

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(\underline{V} - \eta)}{(\underline{V} - b)(\underline{V}^2 + \delta\underline{V} + \varepsilon)} \quad (\text{eq.II-5})$$

Portanto, a equação II-5 dá a forma geral dos termos atrativos associados à contribuição repulsiva de vdW. Neste trabalho, a equação II-5 é denominada pela sigla ABT.

Outros autores, que também apresentam modificações interessantes do termo atrativo, são: Lee e Edmister (1971), Fuller (1976), Harmens e Knapp (1980).

Modificações no termo repulsivo são menos frequentes porque, normalmente, implicam na perda do caráter cúbico das equações. Carnahan e Starling (1972), por exemplo, produziram duas equações de quinto grau com um termo repulsivo de esferas rígidas que representa bem resultados obtidos da simulação molecular (ver Fig. I-1). Na primeira expressão, eq. II-6a, o termo atrativo de vdW é empregado, enquanto que na segunda, eq. II-6b, utiliza-se o termo atrativo de RK.

$$P = \frac{RT(\underline{V}^3 + b/4\underline{V}^2 + (b/4)^2\underline{V} - (b/4)^3)}{\underline{V}(\underline{V} - b/4)^3} - \frac{a}{\underline{V}^2} \quad (\text{eq. II-6a})$$

$$P = \frac{RT(\underline{V}^3 + b/4\underline{V}^2 + (b/4)^2\underline{V} - (b/4)^3)}{\underline{V}(\underline{V} - b/4)^3} - \frac{a}{\sqrt{TV}(\underline{V} + b)} \quad (\text{eq. II-6b})$$

Como era esperado, com este termo repulsivo os autores obtiveram melhor representação na região de alta densidade do que com as equações de vdW e RK. No entanto, equações com o termo repulsivo de CS perdem o caráter cúbico e requerem maior tempo de cálculo computacional em relação às tradicionais e mais simples equações de PR e SRK.

Posteriormente a este trabalho, diversos autores seguiram a mesma linha com outros termos atrativos, dos quais convém destacar:

Dohrn e Prausnitz (1990) que propuseram uma expressão generalizada envolvendo o termo de CS, resultando na seguinte equação de estado de sétimo grau Dohrn-Prausnitz (DP) para compostos apolares:

$$P = \frac{RT\left(\underline{V}^3 + \frac{b(T)}{4}\underline{V}^2 + \left(\frac{b(T)}{4}\right)^2\underline{V} - \left(\frac{b(T)}{4}\right)^3\right)}{\underline{V}\left(\underline{V} - \frac{b(T)}{4}\right)^3} - \frac{a(T)}{\underline{V}^2} \left[ 1 - 1.41 \frac{b(T)}{4\underline{V}} + 5.07 \left( \frac{b(T)}{4\underline{V}} \right)^2 \right] \quad (\text{eq. II-7})$$

Esta equação foi obtida a partir de estudos da representação de isotermas críticas, em especial do n-butano, e compararam seus resultados com diversas outras equações de estado. A equação apresenta bom desempenho no cálculo de ELV de sistemas supercríticos contendo CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>;

Bryan e Prausnitz (1987) e Brandani et al. (1989) que levam em conta a polaridade através do momento dipolar no termo repulsivo de CS para tratar com compostos polares;

Pults et al. (1989) que, seguindo Chien, Greenkorn e Chao (1983), adicionam ao termo repulsivo de CS um termo relativo à contribuição rotacional e propõem que o termo atrativo tenha como base a contribuição de grupos. Bons resultados relativos à predição de propriedades de substâncias puras e misturas de hidrocarbonetos foram obtidos com esta equação;

Li, Zheng e Lin (1991), que combinaram ao termo repulsivo de CS o termo atrativo de Patel-Teja e apresentaram a correlação de forma generalizada em função de  $\omega$  e/ou  $T_R$  para compostos apolares e polares. Esta equação oferece melhores predições para a densidade de líquido e bons desempenhos nos cálculos de ELV, ELL, e ELLV;

E, finalmente, Kato et al. (1989 e 1991) que, na tentativa de contornar o inconveniente da perda do caráter cúbico, propõem uma equação pseudo-cúbica com o termo repulsivo de CS a quatro parâmetros. No entanto, apenas predição de propriedades de substâncias puras foram consideradas no trabalho, o que limita a sua aplicabilidade quanto às misturas;

Outros trabalhos interessantes que empregam do termo de CS são: Beret e Prausnitz (1975) e Mulia e Yesavage (1989).

## II.1 Equações P-V-T com o Termo de Repulsão de Kim-Lin-Chao.

Para contornar o problema da exata determinação das raízes, que advém do uso do termo repulsivo de CS, e seguindo Chien, Greenkorn e Chao (1983), Guo, Kim, Lin e Chao (1983) propõem um termo repulsivo mais simples, também capaz de representar o modelo de esferas rígidas (ver Fig. I-1), e que leva em conta os efeitos rotacionais das moléculas. A equação, denominada CCOR (Cubic Chain-of-Rotators) pelos autores, é dada a seguir:

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(V + 0.77b)}{(V - 0.42b)} + \frac{RT}{V} \frac{c^R(0.055b)}{(V - 0.42b)} - \frac{a(T)}{V(V + c(T))} - \frac{bd}{V(V + c(T))(V - 0.42b)} \quad (\text{eq. II-8})$$

A equação contém parâmetros na forma generalizada em função de  $\zeta_C$ ,  $\omega$  e/ou  $T_R$  para compostos apolares. Entretanto, devido a forma das expressões que corrigem o parâmetro  $a$ , ocorre descontinuidade no ponto crítico para esta função. Esta correlação apresenta bons resultados quanto à predição da pressão de vapor e a densidade de líquido.

Em outro trabalho, Kim, Lin e Chao (1986) apresentaram outros resultados obtidos com hidrocarbonetos na predição de densidades de substância pura e de misturas, entalpias de vaporização e cálculos de ELV. Posteriormente, em Guo, Kim, Lin e Chao (1985a, 1985b e 1985c), estendem esta correlação para compostos polares através de parâmetros específicos a cada composto e apresentam resultados de ELV envolvendo estes compostos.

Lee e Chao (1986) estudaram a equação CCOR combinada com regras de mistura dependentes da composição local e apresentaram resultados da constante de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários contendo compostos apolares e polares.

A seguir, para que a equação CCOR satisfaça as condições de ponto crítico, Leet, Kim e Chao.(1986) modificaram a equação para que o parâmetro  $c^R$  seja expresso não mais em função do fator acêntrico, mas sim em função do fator de compressibilidade crítico  $Z_c$  e, então, recalcularam os parâmetros para compostos fortemente polares.

Ciric e Paunovic (1994) analisaram a possibilidade de se obter uma melhor representação do volume para o vapor e para o líquido por parte desta equação, através do ajuste dos parâmetros  $a$  e  $b$  com a temperatura, sendo que no parâmetro  $b$ , utilizaram duas diferentes expressões: uma correlacionada para a fase vapor e outra para a fase líquida. Todavia, observaram os autores que há inconsistência termodinâmica na região de líquido comprimido para a CCOR e que a descontinuidade no parâmetro  $b$  resulta em aumento dos desvios preditos para a entalpia na região crítica.

Utilizando o termo repulsivo de Kim-Lin-Chao (KLC) na forma simplificada, Kubic Jr. (1986) propôs uma equação de quarto grau com base semi-teórica na teoria na função de partição generalizada de vdW (ver Sandler (1985 a e b)) que é dada abaixo:

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(V + 0.77bc + 0.42b(c-1))}{(V - 0.42b)} - \frac{a(T)}{(V + d)^2} \quad (\text{eq. II-9})$$

O parâmetro  $c$  presente nesta equação engloba o conceito de comprimento da cadeia da molécula, visando a aplicação da equação a compostos de maior peso molecular.

A equação de Kubic, apesar de ser de quarto grau, é capaz de representar qualitativamente as isotermas, pois, segundo o autor, observa regras para manter sempre ou uma raiz real negativa e uma positiva, ou uma real negativa e três positivas. Quantitativamente, Kubic mostrou que a equação apresenta bons resultados para hidrocarbonetos de cadeia longa e resultados compatíveis com outras EECs para compostos de menor peso molecular. Kubic também analisou a equação CCOR e observou maiores desvios para a predição do volume do vapor em relação a outras equações.

Recentemente, Medeiros (1993), desprezando a contribuição rotacional, desenvolveu a seguinte equação com base no termo repulsivo simplificado de Kim-Lin-Chao (KLC) e no termo atrativo de vdW:

$$P = \frac{RT}{\underline{V}} \frac{(\underline{V} + 0.77b(T))}{(\underline{V} - 0.42b(T))} - \frac{a(T)}{\underline{V}^2} \quad (\text{eq. II-10})$$

A equação de Medeiros tem os parâmetros  $a$  e  $b$  ajustados para dar a correta pressão de vapor e densidade de líquido, todavia apresenta um fator de compressibilidade crítico muito alto ( $\zeta_c = 0.3620$ ). Para contornar este problema, Medeiros relaxa as condições do ponto crítico, o que implica em descontinuidade nas expressões que corrigem os parâmetros  $a$  e  $b$ .

A equação foi testada para o cálculo de propriedades de componentes puros, bem como no cálculo de ELV para diversos sistemas contendo compostos polares e apolares em ampla faixa de temperatura e pressão, inclusive para sistemas supercríticos e apresentou melhor desempenho em relação a equação SRK. Todavia, às baixas pressões, Medeiros constatou que o método UNIQUAC é mais adequado para o cálculo de equilíbrio.



## Capítulo III

### *Fundamentos Teóricos*

### III. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### III.1 Função Partição Canônica

Até a década de 60, as equações de estado utilizadas em cálculos equilíbrio de fases eram comumente de natureza empírica. No entanto, os métodos da Termodinâmica Estatística, que estabelecem uma ligação entre as descrições microscópicas e macroscópicas da matéria, tem se mostrado úteis, desde então, para introduzir considerações a nível molecular no desenvolvimento de novas equações P-V-T destinadas ao uso em cálculos de engenharia.

Para um conjunto canônico, caracterizado por  $N$  moléculas, num sistema de volume  $V$  e à temperatura  $T$ , a ligação entre as propriedades moleculares e o comportamento macroscópico do fluido é feita através da função partição  $Q$ , conforme a equação III-1 (Sandler (1985a)):

$$Q(N, V, T) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (\text{eq. III-1})$$

onde  $E_i$  é a energia total do sistema  $i$ . e  $k$  é a constante de Boltzmann.

A energia livre de Helmholtz, a partir da qual se obtém outras propriedades termodinâmicas, está relacionada à função partição  $Q$  através da equação III-2.

$$A(N, V, T) = -kT \ln Q(N, V, T) \quad (\text{eq. III-2})$$

A pressão  $P$  de um sistema contendo  $N$  moléculas, por exemplo, é obtida derivando-se a energia livre de Helmholtz em relação ao volume a temperatura constante. A energia interna, por sua vez, é obtida derivando-se a mesma em relação à temperatura a volume constante e multiplicando o resultado pela temperatura  $T$ . Estas relações são dadas pelas equações III-3 e III-4, respectivamente.

$$P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T,N} = kT \left. \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \right|_{T,N} \quad (\text{eq. III-3})$$

$$U = -T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{V,N} = kT^2 \left. \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (\text{eq. III-4})$$

Para fluidos com moléculas relativamente simples, apolares, excetuando-se aquelas de cadeia longa ou polímeros, a energia total pode ser separada em contribuições translacional ( $T$ ), rotacional ( $R$ ), vibracional ( $V$ ), eletrônica ( $E$ ) e de interação ( $I$ ), de modo que a função partição é expressa como:

$$Q(N,V,T) = \sum_i \exp \left( - \frac{E_{T_i} + E_{R_i} + E_{V_i} + E_{E_i} + E_{I_i}}{kT} \right) \quad (\text{eq. III-5})$$

Rescrevendo a equação III-5, têm-se:

$$Q(N,V,T) = \sum_i \exp \left( - \frac{E_{T_i}}{kT} \right) \cdot \sum_i \exp \left( - \frac{E_{R_i}}{kT} \right) \cdot \sum_i \exp \left( - \frac{E_{V_i}}{kT} \right) \cdot \sum_i \exp \left( - \frac{E_{E_i}}{kT} \right) \cdot \sum_i \exp \left( - \frac{E_{I_i}}{kT} \right) \quad (\text{eq. III-6})$$

À exceção do termo de interação, que depende da forma de como as moléculas se dispõem espacialmente, cada uma das contribuições é a soma das energias individuais da molécula. A equação III-6, pode ser, então, novamente reformulada para dar a equação III-7.

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \cdot (q_T(V, T))^N \cdot (q_R(T))^N \cdot (q_V(T))^N \cdot (q_E(T))^N \cdot \sum_i \exp\left(-\frac{E_{I_i}}{kT}\right) \quad (\text{eq. III-7})$$

onde os termos  $q_T(V, T)$ ,  $q_R(T)$ ,  $q_V(T)$  e  $q_E(T)$  são, respectivamente, a função partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônica de uma única molécula.

Pode-se mostrar que a componente translacional é função do volume e da temperatura, de acordo com a equação III-8.

$$q_T(V, T) = \Lambda^{-3} \cdot V \quad (\text{eq. III-8})$$

onde  $\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2}$  é o comprimento de onda de Broglie, dado em termos da constante  $h$  de Planck e da massa  $m$  da molécula.

A expressão da contribuição de interação é, normalmente, complicada. No entanto, no volume  $V$ , a temperaturas superiores a 10 K, pode-se substituir a somatória da equação III-7 pela seguinte integral múltipla:

$$\sum_i \exp\left(-\frac{E_{I_i}}{kT}\right) = \frac{Z(N, V, T)}{V^N} = \frac{\int \dots \int e^{-u(r_1, r_2, \dots, r_N)/kT} dr_1 dr_2 \dots dr_N}{V^N} \quad (\text{eq. III-9})$$

onde  $u(r_1, r_2, \dots, r_N)$  é a energia potencial de interação total do conjunto de  $N$  moléculas, quando a primeira molécula está localizada entre a posição dos vetores  $(r_1)$  e  $(r_1 + dr_1)$ , a segunda entre os vetores  $(r_2)$  e  $(r_2 + dr_2)$ , e assim sucessivamente para todas as  $N$  moléculas.

Dessa forma, a equação III-7 pode, então, ser reescrita substituindo-se as equações III-8 e III-9 em seus respectivos termos para resultar na equação III-10.

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \cdot \Lambda^{-3N} \cdot (q_R(T) \cdot q_V(T) \cdot q_E(T))^N \cdot Z(N, V, T) \quad (\text{eq. III-10})$$

onde  $Z(N, V, T)$  é chamada de integral configuracional.

Observe-se que para o caso de gás ideal, modelo em que a energia potencial de interação é nula, a integral configuracional  $Z(V, N, T)$  se reduz a  $V^N$ .

A função partição pode ser agrupada em dois termos dados pelas equações III-11, III-12 na forma da equação III-13. O primeiro (eq. III-11), também chamado de função partição interna, envolve as contribuições rotacional, vibracional e eletrônica que são função apenas da temperatura. O segundo (eq. III-12), chamado de função partição externa, envolve a contribuição translacional e a de interação, que são dependentes da temperatura e do volume.

$$q^N_{\text{INT}} = (q_R(T) \cdot q_V(T) \cdot q_E(T))^N \quad (\text{eq. III-11})$$

$$q^N_{\text{EXT}}(V, T) = \Lambda^{-3N} \cdot Z(N, V, T) \quad (\text{eq. III-12})$$

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \cdot q^N_{\text{INT}}(T) \cdot q^N_{\text{EXT}}(V, T) \quad (\text{eq. III-13})$$

A contribuição interna, por ser função apenas da temperatura e não do volume, não afeta a equação de estado. Por não ser influenciada pelas forças intermoleculares, a contribuição interna é calculada considerando o fluido no estado gasoso ideal.

### III.2 Função Partição Generalizada de van der Waals e Relações P-V-T.

Devido a complexidade envolvida na avaliação da integral configuracional  $Z(N, V, T)$  (vide equação III-9), é comum assumir que a energia potencial de interação  $u(r_1, r_2, \dots, r_N)$  para o conjunto de  $N$  moléculas é dada pela soma da energia potencial de interação entre pares de moléculas, como mostra a equação III-14:

$$u(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i \sum_{j>i} u(r_{ij}) \quad (\text{eq. III-14})$$

onde  $r_{ij}$  é a distância entre os centros das moléculas  $i$  e  $j$

A energia de interação total média para um conjunto de  $N$  moléculas num dado volume  $V$  a uma dada temperatura  $T$ , também chamada de energia configuracional é definida por:

$$E^{\text{CONF}}(N, V, T) = \frac{N^2}{2V} \cdot \int u(r) g(r, \rho, T) dr \quad (\text{eq. III-15})$$

onde função  $g(r, \rho, T)$  é a função de distribuição radial das moléculas, também conhecida como função de distribuição ao pares, que interagem segundo o potencial  $u(r)$ .

Duas observações devem ser feitas a respeito da função  $g(r, \rho, T)$  (Sandler (1985a)):

- para modelos onde a função potencial  $u(r)$  engloba o conceito de núcleo duro (ND), ou seja  $u(r) = \infty$  se  $r < \sigma$ , esta função de distribuição radial  $g(r, \rho, T)$  é nula se  $r < \sigma$ ,
- a altas e médias densidades, a função  $g(r, \rho, T)$  depende fortemente de  $\rho$  e fracamente de  $T$ .

Pode-se ainda definir o potencial médio experimentado por uma molécula devido a presença das outras,  $\phi$ , como sendo:

$$\phi = \frac{-2kT}{N} \int_{\infty}^T \frac{E^{\text{CONF}}(N, V, T)}{kT^2} dT \quad (\text{eq. III-16})$$

A integral configuracional  $\mathbf{Z}(N, V, T)$ , por sua vez, está relacionada com a energia configuracional  $E^{\text{CONF}}$  através da equação III-17 dada abaixo e obtida a partir da equação III-10.

$$E^{\text{CONF}} = -T \left. \frac{\partial \mathcal{A}^{\text{CONF}}}{\partial T} \right|_{V, N} = kT^2 \left. \frac{\partial \ln(\mathbf{Z})}{\partial T} \right|_{V, N} \quad (\text{eq. III-17})$$

Assim sendo, o valor da integral configuracional a dadas condições de  $\rho$  e  $T$  pode ser obtida convenientemente integrando-se a equação III-17 entre  $T = \infty$  e  $T = T$  como mostra a equação III-18.

$$\ln(\mathbf{Z}(\rho, T)) - \ln(\mathbf{Z}(\rho, \infty)) = \int_{\infty}^T \frac{E^{\text{CONF}}}{kT^2} dT \quad (\text{eq. III-18})$$

Considere-se, agora, o modelo onde a função energia potencial engloba o conceito de núcleo duro. Reconhecendo que à  $T = \infty$  apenas as forças repulsivas são importantes, pois  $kT$  é maior que qualquer energia intermolecular neste limite, tem-se que:

$$\mathbf{Z}(N, V, T = \infty) = \mathbf{Z}^{\text{ND}}(\rho) \quad (\text{eq. III-19})$$

Se o potencial de núcleo duro fosse zero, então, da equação III-9 viria que  $\mathbf{Z}^{\text{ND}} = V^N$ . A interpretação deste resultado é que o volume total é acessível a cada molécula, tal que, não há porção

do volume do sistema que seja excluída à molécula devida a presença das outras moléculas. Esta situação física é aquela do gás ideal.

Para um fluido real com moléculas de tamanho finito, onde há, portanto, um volume excluído, por analogia convenientemente se escreve :

$$\mathbf{Z}^{ND}(\rho) = (V^F)^N \quad (\text{eq. III-20})$$

onde  $V^F$  é o chamado volume livre, ou seja, o volume total do sistema menos o volume excluído às moléculas.

De posse da equação III-20 e da definição de  $\phi$  pela equação III-16, a equação III-18 pode ser reescrita para dar:

$$\mathbf{Z}(\rho, T) = (V^F(\rho))^N \exp\left(-\frac{N\phi}{2kT^2}\right) \quad (\text{eq. III-21})$$

Por outro lado, é usual considerar o potencial intermolecular composto por duas partes: uma parte correspondente ao núcleo duro  $u^{ND}(r)$  e outra à parte macia  $u^M(r)$ , tal como na equação III-22:

$$E^{\text{CONF}}(N, V, T) = \frac{N^2}{2V} \cdot \int u(r) g(r, \rho, T) dr = \frac{N^2}{2V} \cdot \int (u(r)^{ND} + u(r)^M) g(r, \rho, T) dr \quad (\text{eq. III-22})$$

Uma vez que a função distribuição radial  $g(r, \rho, T)$  é zero para o núcleo duro, a energia configuracional  $E^{\text{CONF}}$  pode, então, ser reescrita na forma da equação III-23.



$$E^{\text{CONF}} = 0 + \frac{N^2}{2V} \cdot \int_{R'} u(r)^M g(r, \rho, T) dr = \frac{N^2}{2V} \cdot \langle u(r)^M \rangle \cdot \int_{R'} g(r, \rho, T) dr \quad (\text{eq. III-23})$$

onde  $R'$  é a região na qual  $u^M(r)$  é importante, e  $\langle u(r)^M \rangle = \frac{\int_{R'} u(r)^M g(r, \rho, T) dr}{\int_{R'} g(r, \rho, T) dr}$  é o potencial médio.

Substituindo-se a equação III-21 na contribuição externa da função partição (eq. III-13), obtém-se a função partição generalizada de van der Waals:

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \cdot (q_{\text{INT}}(T))^N \cdot \left[ \Lambda^{-3} \cdot V^F(\rho) \cdot \exp\left(\frac{-\phi}{2kT}\right) \right]^N \quad (\text{eq. III-24})$$

Relações P-V-T podem ser obtidas a partir da função generalizada de van der Waals, fazendo uso da equação III-3, na forma da equação III-25:

$$P = kT \frac{\partial \ln(Q)}{\partial V} \Big|_{T, N} = NkT \frac{\partial \ln(V^F(\rho))}{\partial V} \Big|_{T, N} - \frac{N}{2} \frac{\partial (\phi(\rho, T))}{\partial V} \Big|_{T, N} \quad (\text{eq. III-25})$$

O primeiro termo da equação é identificado com a contribuição de forças repulsivas, enquanto que o segundo contém a contribuição das forças atrativas, tal como indicado nas equações III-26 e III-27 respectivamente.

$$P_{\text{REP}} = NkT \frac{\partial \ln(V^F(\rho))}{\partial V} \Big|_{T, N} \quad (\text{eq. III-26})$$

$$P_{\text{ATR}} = - \frac{N}{2} \frac{\partial(\phi(\rho, T))}{\partial V} \Big|_{T, N}$$

(eq. III-27)

de modo que:

$$P = P_{\text{REP}} + P_{\text{ATR}}$$

(eq. I-1)

Observe-se que nas equações de estado, onde se faz uso do modelo de esferas rígidas, o potencial médio  $\phi$  detém somente a contribuição relativa às forças atrativas. Portanto, para se obter a equação de estado, propõe-se modelos tanto para o volume livre  $V^F$ , como para a energia configuracional  $E^{\text{CONF}}$ , ou alternativamente para o potencial médio  $\phi$ .

Por exemplo, se  $V^F$  é dado por:

$$V^F = V \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = V \cdot (1 - 4 \cdot \eta)$$

(eq. III-28a)

e o potencial médio é dado por:

$$\phi^{\text{vdW}} = -2 \frac{a \cdot N}{V}$$

(eq. III-28b)

chega-se facilmente à equação de van der Waals.

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2}$$

(eq. II-1)

### III.3 Relação P-V-T KLC1.

Nesta Tese propõe-se analisar o desempenho da EEC na forma da equação KLC1, que tem por base o termo repulsivo de Kim-Lin-Chao (eq. I-3) e um termo atrativo empírico proposto na equação III-29a<sup>1</sup>, abaixo:

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(V + 0.77b)}{(V - 0.42b)} - \frac{a}{V(V + 0.42b)} \quad (\text{eq. III-29a})$$

onde

$$a = a_c \cdot \alpha_{\text{KLC1}}(Tr) \quad (\text{eq. III-29b})$$

e

$$b = b_c \quad (\text{eq. III-29c})$$

Aplicando as condições de estabilidade intrínseca no ponto crítico, demonstra-se, com facilidade, que esta equação apresenta um fator de compressibilidade crítica idêntico ao de SRK, ou seja,  $\zeta_c = 1/3$ . No ponto crítico, os valores de  $a$  e  $b$  são:  $a_c = \Omega a \cdot (RT_c)^2 / P_c$  e  $b_c = \Omega b \cdot RT_c / P_c$ , tal que  $\Omega a = 0.507002420363$  e  $\Omega b = 0.142912535060$ .

Na forma Z, a relação KLC1, se apresenta sob a forma da equação III-29d, dada abaixo:

$$Z^3 - Z^2 + (-0.1764B^2 - 1.19B + A)Z - 0.3234B^2 - 0.42AB = 0 \quad (\text{eq. III-29d})$$

onde  $A = aP/(RT)^2$ ,  $B = bP/(RT)$  e  $C = cP/(RT)$ .

---

<sup>1</sup> A forma da curva  $\alpha_{\text{KLC1}}(Tr)$  será tratada no capítulo V.

O termo repulsivo da equação é obtido da expressão empírica do volume livre  $V^F$ , de Kim, Lin e Chao (1983):

$$V^F = V \left( \frac{V - 0.42 N b / N_A}{V} \right)^{2.8333} = V (1 - 1.68 \eta)^{2.8333}$$

(eq. III-30)

Substituindo a equação. III-29 na equação III-26, vem que:

$$P_{\text{REP}}^{\text{KLC}} = \frac{RT (\underline{V} + 0.77b)}{\underline{V} (\underline{V} - 0.42b)}$$

(eq. III-31)

Via de regra, os termos atrativos das equações de estado são propostos empiricamente, como por exemplo nas equações de vdW, PR, e DP:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{vdW}} = -\frac{a}{V^2}$$

(eq. III-32)

$$P_{\text{ATR}}^{\text{PR}} = -\frac{a}{V(V+b) + b(V-b)}$$

(eq. III-33)

$$P_{\text{ATR}}^{\text{DP}} = -\frac{a}{V^2} \left[ 1 - 1.41 \left( \frac{b}{4V} \right) + 5.07 \left( \frac{b}{4V} \right)^2 \right]$$

(eq. III-34)

Neste trabalho, também empiricamente, é proposto o seguinte termo atrativo para KLC1:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{KLC1}} = -\frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + 0.42b)}$$

(eq. III-35)

Como o termo atrativo está intimamente ligado ao potencial médio, expressões de  $\phi$  podem ser conseguidas das expressões empíricas de  $P_{ATR}$ , pois, da equação III-27 vem que:

$$\phi = -\frac{2}{N} \int P_{ATR} dV$$

(eq. III-36)

Assim, para a equação KLC1, obtém-se a seguinte expressão para o potencial médio:

$$\phi^{KLC1} = -\frac{2a}{0.42b} \ln \left( \frac{V + 0.42N \frac{b}{N_A}}{V} \right)$$

(eq. III-37)

Analogamente, podem ser conseguidas relações correspondentes às equações vdW, PR e DP, usando-se as equações III-32, III-33 e II-34.

A Figura III-1a ilustra graficamente a variação dos volumes livres  $V^F$  para os modelos CS, KLC, e vdW com a densidade reduzida  $\eta$ , considerando-se o mesmo valor do co-volume  $b$  em todos, ou seja, o termo atrativo é considerado isoladamente.

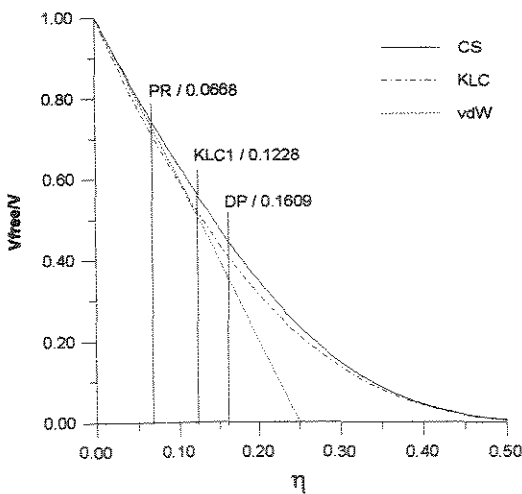


Figura III-1a Volume livre de vdW, KLC e CS vs  $\eta$

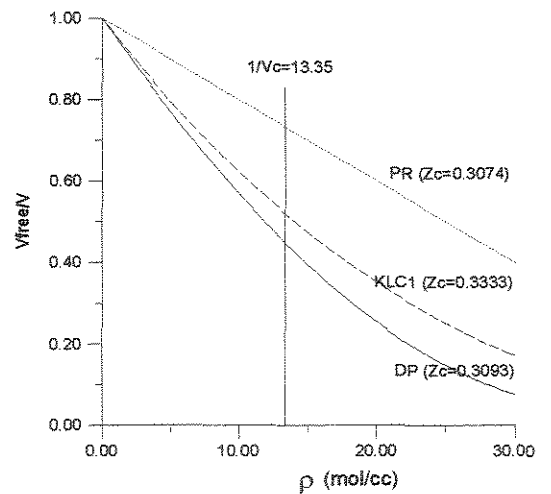


Figura III-1b Volume livre ao longo da isoterma crítica do argônio de vdW, KLC e CS vs  $\rho$

A Figura III-1a é uma forma diferente de representar a Figura I-1. Pela Figura III-1 observa-se que, sendo o volume livre de CS mais apropriado para representar o modelo de esferas rígidas, o volume livre de vdW falha a medida que a densidade reduzida aumenta, ou seja, ao se adentrar a região de líquido. Já o volume livre de KLC1 tem um desempenho similar ao de CS, e deve, portanto, representar melhor o efeito das forças repulsivas do modelo de esferas rígidas.

As retas verticais indicam o valor de  $\eta$  no ponto crítico, calculado pelas três equações incluindo o termo atrativo. A distinção das retas se dá em virtude do fato de que cada equação de estado apresenta um valor diferente de  $b$  quando o termo atrativo é considerado, o que sugere outra forma de comparação do efeito da densidade, que é dada na Figura III-1b para o caso da isoterma crítica do argônio. Observa-se nesta Figura que, na realidade, os termos repulsivos de KLC1 e DP apresentam menor Volume Livre em relação àquele de vdW, e a medida que a densidade aumenta as diferenças se tornam maiores.

A Figura III-2 ilustra o comportamento do potencial médio versus densidade para as equações KLC1, PR e DP. Ao lado da sigla de cada equação também é indicado o fator de compressibilidade predito.

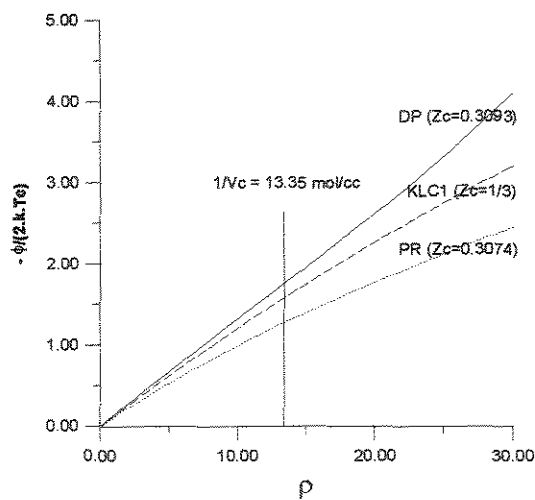


Figura III-2 Potencial Atrativo Médio  
ao longo da isoterma crítica do argônio de PR, KLC1 e DP vs  $\rho$

Nota-se, na Figura, que os potenciais das três equações concordam na região de baixa densidade, e obedecem a tendência de que equações com termo repulsivo mais forte apresentam potenciais médios maiores. Esta observação é coerente com a situação em que há uma compensação entre os termos repulsivo e atrativo na isoterma crítica para que as equações se “ajustem” aos valores experimentais da pressão ao longo desta isoterma.

Outras EECs com o termo de repulsão de KLC podem ser construídas modificando-se o termo atrativo, como por exemplo, a equação KLC2 proposta abaixo:

$$P = \frac{RT(\underline{V} + 0.77b)}{\underline{V}(\underline{V} - 0.42b)} - \frac{a}{(\underline{V} - 0.42b)(\underline{V} + 0.77c)} \quad (\text{eq. III-38})$$

onde  $a_c = \Omega a (RT_c)^2 / P_c$ ,  $b_c = \Omega b RT_c / P_c$  e  $c_c = b_c$

tal que  $\Omega a = 0.640554030415$  e  $\Omega b = 0.221448176921$  e  $\zeta_c = 0.3075$

Esta equação apresenta aproximadamente o mesmo fator de compressibilidade crítico que a equação PR, a qual contém o termo repulsivo de vdW.

## Capítulo IV

# *Representação da Isoterma Crítica por EECs*



## IV. REPRESENTAÇÃO DA ISOTERMA CRÍTICA POR EECs

### IV.1 *Análise dos limites de aplicabilidade das EECs*

As EECs são extremamente práticas para uso em cálculos de ELV, mas em contrapartida apresentam limitações quanto a sua aplicação fora da região de saturação, pois necessitam de mais parâmetros ajustáveis em adição aos parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ s para obter certa flexibilidade, principalmente na região de fluidos supercríticos. A maneira como usualmente são desenvolvidas as EECs garante sua aplicação apenas na região de saturação, pois se baseia na imposição da regra das áreas de Maxwell, a qual, no entanto, segundo Kahl (1967), é questionável, haja visto que implica em integração numa região fisicamente instável como se verá no item IV.4.

A isoterma crítica é a linha limite entre as regiões de líquido e de vapor e a região fluida no diagrama P-V. Uma análise de sua representação pelas EECs pode esclarecer as limitações destas equações no tratamento de misturas com componentes supercríticos que ocorrem em muitos processos de interesse industrial, como por exemplo, a extração supercrítica.

Seguindo Abbott ( em Chao e Robinson(1979)), qualquer EEC pode ser escrita sob a forma geral:

$$P = \frac{RT(\underline{V}^2 + \alpha \underline{V} + \beta)}{\underline{V}^3 + \lambda \underline{V}^2 + \mu \underline{V} + \nu}$$

(eq. IV-1)

onde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  e  $\nu$  são parâmetros que podem ser considerados dependentes ou não da temperatura  $T$ .

Na forma  $Z$  a equação IV-1 fica:

$$Z^3 + \left( \frac{\lambda P}{RT} - 1 \right) Z^2 + \left( \frac{\mu P^2}{(RT)^2} - \frac{\alpha P}{RT} \right) Z + \left( \frac{\nu P^3}{(RT)^3} - \frac{\beta P^2}{(RT)^2} \right) = 0$$

(eq. IV-2)

A equação IV-1 pode ser colocada em forma adimensional em termos de propriedades reduzidas, definidas pelas equações IV-3a, IV-3b, IV-3c apresentadas abaixo:

$$P_R = P/P_C$$

(eq. IV-3a)

$$T_R = T/T_C$$

(eq. IV-3b)

$$\underline{V}_R = \underline{V}/\underline{V}_C$$

(eq. IV-3c)

e do fator de compressibilidade crítico  $\zeta_C$  da EEC. Observe-se que  $\zeta_C$  e  $\underline{V}_C$  não são independentes pois se relacionam através da equação IV-3d.

$$\underline{V}_C = \zeta_C \cdot \frac{R \cdot T_C}{P_C}$$

(eq. IV-3d)

Os parâmetros da equação IV-1 são, por sua vez, adimensionalizados como segue:

$$\hat{\alpha} = \alpha \cdot \left( \frac{P_c}{RT_c} \right) \quad (\text{eq. IV-4a})$$

$$\hat{\beta} = \beta \cdot \left( \frac{P_c}{RT_c} \right)^2 \quad (\text{eq. IV-4b})$$

$$\hat{\lambda} = \lambda \cdot \left( \frac{P_c}{RT_c} \right) \quad (\text{eq. IV-4c})$$

$$\hat{\mu} = \mu \cdot \left( \frac{P_c}{RT_c} \right)^2 \quad (\text{eq. IV-4d})$$

$$\hat{\nu} = \nu \cdot \left( \frac{P_c}{RT_c} \right)^3 \quad (\text{eq. IV-4e})$$

Usando as definições IV-3a - IV-4e, a equação IV-1 é reescrita para dar a equação na forma reduzida IV-5 como segue:

$$P_R = \frac{T_R \left( \left( \zeta_C V_R \right)^2 + \hat{\alpha} \left( \zeta_C V_R \right) + \hat{\beta} \right)}{\left( \zeta_C V_R \right)^3 + \hat{\lambda} \left( \zeta_C V_R \right)^2 + \hat{\mu} \left( \zeta_C V_R \right) + \hat{\nu}} \quad (\text{eq. IV-5})$$

Ao longo da isoterma crítica ( $T_R=1$ ) a equação IV-5 fica<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> O sub-índice C dos parâmetros  $\hat{\alpha}_C$ ,  $\hat{\beta}_C$ ,  $\hat{\lambda}_C$ ,  $\hat{\mu}_C$  e  $\hat{\nu}_C$  é usado para indicar a condição  $T=T_c$  nestes parâmetros.

$$Pr = \frac{\left( (\zeta_c \cdot V_R)^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c \cdot V_R + \hat{\beta}_c \right)}{\left( \zeta_c \cdot V_R \right)^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \left( \zeta_c \cdot V_R \right)^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c \cdot V_R + \hat{\nu}_c} = \frac{\left( \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c \cdot \rho_R + \hat{\beta}_c \cdot \rho_R^2 \right) \cdot \rho_R}{\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 \cdot \rho_R + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c \cdot \rho_R^2 + \hat{\nu}_c \cdot \rho_R^3} \quad (\text{eq. IV-6})$$

As EECs que representam ambas as fases líquida e gasosa com o mesmo conjunto de parâmetros estão sujeitas às restrições de estabilidade intrínseca, dadas pelas equações IV-7 e IV-8, no ponto crítico.

$$\left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial V} \right)_T = (P_c \cdot V_c) \cdot \left( \frac{\partial \mathcal{P}_R}{\partial V_R} \right)_{T_R} = 0 \quad (\text{eq. IV-7})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial V^2} \right)_T = (P_c \cdot V_c^2) \cdot \left( \frac{\partial^2 \mathcal{P}_R}{\partial V_R^2} \right)_{T_R} = 0 \quad (\text{eq. IV-8})$$

Da própria EEC no ponto crítico consegue-se uma relação entre os parâmetros reduzidos da EEC e o fator de compressibilidade crítico da equação, como mostra a expressão IV-9:

$$1 = \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \hat{\nu}_c} \quad (\text{eq. IV-9})$$

As duas equações resultantes do cálculo das derivadas parciais (equações IV-7 e IV-8) e a equação IV-9, depois de arranjadas algebricamente (ver Apêndice C) fornecem as três equações IV-10, IV-11 e IV-12, que relacionam os seis parâmetros críticos da EEC ( $\zeta_c$ ,  $\hat{\alpha}_c$ ,  $\hat{\beta}_c$ ,  $\hat{\lambda}_c$ ,  $\hat{\mu}_c$  e  $\hat{\nu}_c$ ):

$$\hat{\lambda}_c = 1 - 3 \cdot \zeta_c \quad (\text{eq. IV-10})$$

$$\hat{\mu}_c = -3.\zeta_c^2 + 2.(1-\lambda).\zeta_c + \hat{\alpha}_c$$

(eq. IV-11)

$$\hat{v}_c = -\zeta_c^3 + (1-\hat{\lambda}_c).\zeta_c^2 + (\hat{\alpha}_c - \hat{\mu}_c).\zeta_c + \hat{\beta}_c$$

(eq. IV-12)

A Tabela IV-1 identifica os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  e  $\nu$ , na forma Z da equação IV-2, de algumas EECs e seus respectivos fatores de compressibilidade crítica  $\zeta_c$ . As contribuições das forças repulsivas e atrativas das EECs na forma Z também são indicadas.

Tabela IV-1 Parâmetros das EECs na forma geral

EEC	$Z_{REP}$	$Z_{ATR}$	$\zeta_c$	$\frac{\alpha P}{RT}$	$\frac{\beta P^2}{(RT)^2}$	$\frac{\lambda P}{RT}$	$\frac{\mu P^2}{(RT)^2}$	$\frac{\nu P^3}{(RT)^3}$
vdW	$\frac{Z}{Z-B}$	$-\frac{A}{Z}$	0.375	0	-A	-B	0	0
SRK	$\frac{Z}{Z-B}$	$-\frac{A}{(Z-B)}$	0.3333	B-A	BA	0	-B <sup>2</sup>	0
PR	$\frac{Z}{Z-B}$	$-\frac{AZ}{(Z^2+2B.Z-B^2)}$	0.3074	2B-A	BA.B <sup>2</sup>	B	-3B <sup>2</sup>	B <sup>3</sup>
ABT	$\frac{Z}{Z-B}$	$-\frac{\Theta^*(Z-H).Z}{(Z-B).(Z^2+\Delta.Z+E)}$	$Z_{C\,EXP}$	A.Θ*	Θ*H+E	Δ.B	-BΔ+E	-BE
KLC1	$\frac{Z+0.77B}{Z-0.42B}$	$-\frac{A}{(Z+0.42B)}$	0.3333	(0.77+0.42)B-A	0.42BA+0.3234B <sup>2</sup>	0	-0.1764B <sup>2</sup>	0
KLC2	$\frac{Z+0.77B}{Z-0.42B}$	$-\frac{AZ}{(Z+0.77B).(Z-0.42B)}$	0.3075	0.77B+0.77B-A	0.5929B <sup>2</sup>	0.35B	-0.3234B <sup>2</sup>	0

Da Tabela IV-1, observa-se que as equações PR e ABT são as únicas que apresentam todos os parâmetros reduzidos diferentes de zero, o que implica em maior flexibilidade na representação de dados experimentais. Entretanto, a equação ABT é a mais flexível, pois encerra cinco parâmetros, enquanto que a equação PR contém apenas dois. Observe-se, ainda, que somente a equação ABT ajusta-se ao valor do fator de compressibilidade crítico experimental.

Comparando os vários parâmetros das equações KLC1 e SRK, verifica-se que, em termos de flexibilidade, as duas equações são praticamente equivalentes, visto que pouco diferem os termos das respectivas formas Z. Porém,  $\nu = 0$  em KLC1 leva à perda de flexibilidade da equação quando comparada à ABT e PR.

Conforme demonstra a equação IV-10, o fator de compressibilidade predito pelas EECs está diretamente relacionado ao parâmetro  $\lambda$ . Se  $\lambda$  for igual a 0, como nas equações SRK e KLC1,  $\zeta_C$  será igual a 1/3. Se  $\lambda$  for maior que 0, como em PR e KLC2, então  $\zeta_C$  será menor que 1/3. E, por fim, se  $\lambda$  for menor que 0, como em vdW, então  $\zeta_C$  será maior que 1/3.

Desta análise preliminar, pode-se inferir que o emprego do termo de vdW na construção de EECs confere maior flexibilidade que o uso do termo de KLC. Adicionalmente, é desejável que a EEC prediga o fator de compressibilidade  $\zeta_C$  o mais próximo possível do experimental, na maioria dos casos em torno de 0.27. Isto implica na necessidade de se ter mais de dois parâmetros, como no caso da equação ABT, ou então, na imposição de  $\lambda$  positivos, como nas equações de PR e KLC2. Esta última, no entanto, apresenta  $\nu = 0$  e consequentemente é menos flexível que PR.

Uma equação de estado que reproduz bem o diagrama P-V-T a baixas densidades deve predizer bons valores de segundo coeficiente virial. A expressão do segundo coeficiente virial, correspondente à equação geral reduzida (eq. IV-5) (ver Apêndice C) é :

$$\hat{B} = \hat{\alpha} - \hat{\lambda} \quad (\text{eq. IV-13})$$

onde  $\hat{B} = B(T) \cdot \frac{P_c}{RT_c}$

Na região de baixas densidades da isoterma crítica ( $T=T_c$ ), vem que:

$$\hat{B}_c = \hat{\alpha}_c - \hat{\lambda}_c \quad (\text{eq. IV-14})$$

Portanto, há pelo menos duas condições necessárias para uma EEC representar a isoterma crítica em toda a faixa de densidades:

- 1) satisfazer as equações do ponto crítico (equações IV-10, IV-11 e IV-12);
- 2) respeitar a condição imposta pela equação IV-14.

Atendendo a estas condições e fixando-se dois parâmetros quaisquer, por exemplo  $\hat{\beta}_c$  e  $\zeta_c$ , as quatro incógnitas restantes do sistema de equações formado por IV-10, IV-11, IV-12 e IV-14, podem ser calculadas, determinando-se de forma inequívoca a isoterma crítica.

A Tabela IV-2 apresenta as isotermas críticas do argônio preditas pela EEC geral (eq. IV-5) para seis conjuntos de valores de  $\hat{\beta}_c$  e  $\zeta_c$ , para os quais impôs-se  $\hat{B}_c = -\frac{1}{3}$ , que é muito próximo do valor do segundo coeficiente virial experimental reduzido do argônio a  $T=T_c$ . Nas duas primeiras colunas, para comparação, são apresentados os dados experimentais da isoterma crítica do argônio (calculada em Diaz e d'Ávila (1995)). A molécula do argônio é simétrica e de forma esférica e, portanto, o comportamento do fluido deve ser bem adequadamente representado pelo modelo de esferas rígidas que as EECs pressupõem em maior ou menor grau de exatidão. Logo, o argônio é um fluido apropriado para testar o desempenho das EECs na região crítica.

Tabela IV-2 Resultados do estudo de parâmetros da isoterma crítica do argônio

		P <sub>T</sub> CALCULADO								
		Caso I ( $\zeta_c = \zeta_{cEXP} = 0.291$ )			Caso II ( $\zeta_c = 0.3333$ )			Caso III ( $\zeta_c = 0.3075$ )		
P <sub>T</sub> EXP	P <sub>T</sub> EXP	a	b	c	a	b	c	a	b	c
		$\hat{\beta}_c = 0.01422$	$\hat{\beta}_c = 0.01522$	$\hat{\beta}_c = 0.01622$	$\hat{\beta}_c = 0.03502$	$\hat{\beta}_c = 0.03602$	$\hat{\beta}_c = 0.03702$	$\hat{\beta}_c = 0.021995$	$\hat{\beta}_c = 0.022995$	$\hat{\beta}_c = 0.023995$
0.0504	0.1633	0.1632	0.1632	0.1632	0.1633	0.1633	0.1633	0.1632	0.1632	0.1632
0.1002	0.3062	0.3052	0.3053	0.3053	0.3060	0.3060	0.3061	0.3056	0.3056	0.3056
0.1997	0.5410	0.5363	0.5365	0.5366	0.5406	0.5407	0.5409	0.5381	0.5382	0.5383
0.3281	0.7554	0.7445	0.7449	0.7452	0.7558	0.7561	0.7565	0.7490	0.7494	0.7497
0.5000	0.9187	0.9041	0.9044	0.9048	0.9209	0.9213	0.9217	0.9107	0.9111	0.9115
0.5569	0.9493	0.9352	0.9355	0.9358	0.9516	0.9520	0.9523	0.9418	0.9421	0.9424
0.6095	0.9698	0.9567	0.9570	0.9573	0.9718	0.9721	0.9723	0.9629	0.9631	0.9634
0.6963	0.9904	0.9804	0.9806	0.9808	0.9914	0.9915	0.9916	0.9851	0.9853	0.9854
0.7925	1.0000	0.9940	0.9941	0.9941	0.9992	0.9992	0.9992	0.9966	0.9966	0.9967
1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0033	1.0031	1.0030	1.0001	1.0001	1.0001
1.3407	1.0300	1.0253	1.0238	1.0225	1.1900	1.1694	1.1529	1.0571	1.0530	1.0494
1.4214	1.0718	1.0490	1.0456	1.0426	1.3217	1.2793	1.2468	1.1031	1.0941	1.0866
1.4806	1.1229	1.0745	1.0685	1.0634	1.4557	1.3866	1.3357	1.1510	1.1359	1.1235
1.5566	1.2250	1.1208	1.1091	1.0995	1.6896	1.5650	1.4785	1.2361	1.2079	1.1858
1.6492	1.4291	1.2056	1.1809	1.1615	2.1030	1.8574	1.7012	1.3895	1.3318	1.2891
1.7982	2.0416	1.4548	1.3757	1.3201	3.2547	2.5571	2.1891	1.8309	1.6545	1.5399
2.0870	5.0019	3.6749	2.5144	2.0562	11.382	5.2781	3.6941	5.5957	3.3326	2.5630
2.1953	7.0435	12.084	3.9326	2.6899	26.385	7.1288	4.4851	18.157	5.0746	3.3118
2.3108	10.004	-7.9399	10.099	4.0152	-600.25	10.042	5.4871	-16.608	10.044	4.5981

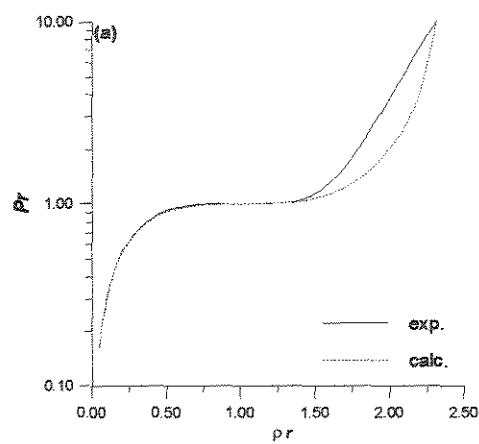


Figura IV-1-a Melhor representação da região crítica (Caso I-b)

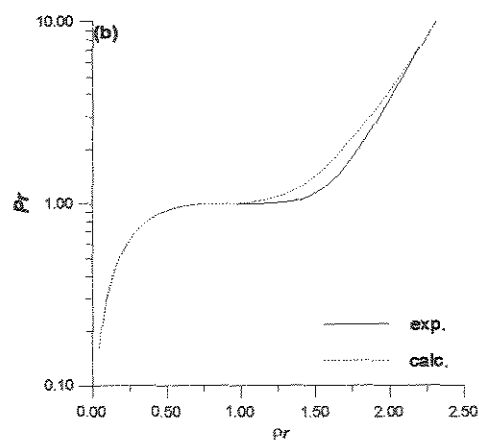


Figura IV-1-b Melhor representação da densidade (Caso II-b)

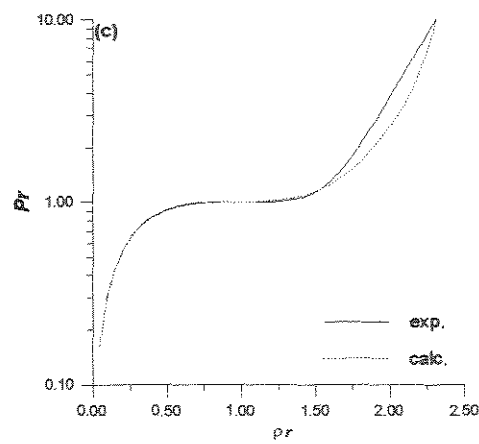


Figura IV-1-c Melhor representação da densidade (Caso III-b)



O caso I se refere a uma equação cúbica projetada para um valor de  $\zeta_c$  igual ao fator de compressibilidade crítico experimental do argônio ( $Z_{c,EXP} = 0.291$ ). Observa-se que para valores diferentes de  $\hat{\beta}_c$  consegue-se uma boa representação da região de baixa densidade, porém com resultado pobre na região de líquido em todos os casos. A Figura IV-1a ilustra os resultados do caso I b. Como se nota, o ajuste é razoável até as vizinhanças do ponto crítico. Este resultado é esperado, uma vez que tomou-se o valor do parâmetro  $\zeta_c$  como sendo o valor experimental. No entanto, uma melhor concordância na região de líquido pode ser tentada aumentando-se o valor de  $\zeta_c$  e de  $\hat{\beta}_c$ , como mostram os resultados dos casos II e III, discutidos a seguir.

No caso II,  $\zeta_c = 0.3333$ , que é o fator de compressibilidade dado pelas equações SRK e KLC1. Nota-se da Tabela IV-2 a extrema sensibilidade da pressão reduzida  $Pr$  com o parâmetro  $\hat{\beta}_c$ . Comparando-se as Figuras IV-1a e IV-1b, esta referente ao caso II-b, observa-se claramente que pode-se adotar uma solução de compromisso relaxando o valor de  $\zeta_c$ : a isoterma calculada não se ajusta bem na maior parte do diagrama no caso II-b, embora ocorra uma melhoria expressiva a altas densidades.

No caso III,  $\zeta_c = 0.3075$ , que é o valor encontrado com a equação KLC2, e muito próximo dos valores de  $\zeta_c$  dados pelas equações PR ( $\zeta_c = 0.3074$ ) e DP ( $\zeta_c = 0.3093$ ). A Figura IV-1c, que ilustra o caso III-b, mostra, conforme esperado, um resultado intermediário entre os casos I-b e II-b.

Do exposto até aqui, pode-se concluir que não é possível representar perfeitamente a isoterma crítica do argônio com uma EEC, simultaneamente respeitando-se as condições de inflexão no ponto crítico e atendendo à equação do segundo coeficiente virial. Ao se tentar melhorar o ajuste na região de baixa pressão, não se terá bons resultados a altas densidades e vice-versa.

A análise realizada até aqui é semelhante àquelas já feitas por Abbott (em Chao e Robinson (1979)) e mais tarde por Michels e Meijer (1983), aparentemente sempre ignoradas, seja na proposição de novas EECs, seja nas tentativas de ampliar a aplicação das EEC à região de altas densidades, em

especial à região líquida. Apesar de as conclusões da análise serem válidas exclusivamente para o argônio, é razoável de se esperar situações ainda mais adversas para as EECs no trabalho de representar isothermas críticas de moléculas mais complexas, inclusive polares. Assim, parece ser inevitável a inclusão de parâmetros  $k_{ij}$ s nas regras de misturas das EECs, pelo menos quando componentes supercríticos estão presentes. Tentativas de relaxamento das condições críticas (Silva Jr. (1976), Kumar e Starling (1982), Kim-Lin-Chao (1986), Ravagnani (1983), Medeiros (1993), Verotti (1993)) não têm apresentado resultados satisfatórios e muito menos evitado o recurso a  $k_{ij}$ s.

As observações acima são de caráter geral e são válidas para qualquer EEC, não importando quais sejam os modelos que representam o termo repulsivo, ou qual é o termo atrativo empírico escolhido.

## IV.2 Equação ABT.

A equação Abbott (ABT) (eq. II-5) é a EEC geral com o termo de repulsão de vdW. Sendo geral, com cinco parâmetros, segue também que é a EEC mais apta para representar dados P-V-T. A equação da isoterma crítica correspondente ( $T_R = 1$ ) é:

$$P_R = \frac{1}{\zeta_C \cdot V_R - \Omega_b} - \frac{\Omega_\Theta (\zeta_C \cdot V_R - \Omega_\eta)}{(\zeta_C \cdot V_R - \Omega_b) \left( (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \Omega_\delta \cdot \zeta_C \cdot V_R + \Omega_\epsilon \right)} \quad (\text{eq. IV-15})$$

$$\text{onde } \Omega_\Theta = \frac{\Theta_C \cdot P_C}{(R \cdot T_C)^2}, \Omega_\eta = \frac{\eta_C \cdot P_C}{(R \cdot T_C)}, \Omega_\delta = \frac{\delta_C \cdot P_C}{(R \cdot T_C)}, \Omega_\epsilon = \frac{\epsilon_C \cdot P_C^2}{(R \cdot T_C)^2} \cdot e \Omega_b = \frac{b_C \cdot P_C}{(R \cdot T_C)}.$$

Como foi desenvolvido no item IV.1, as isotermas críticas previstas pelas EECs em geral não podem concordar com os valores experimentais a baixas e altas densidades simultaneamente. Por outro lado as substâncias apresentam variações na isoterma crítica de acordo com a complexidade das moléculas, conforme será demonstrado no item IV.3. Assim sendo, tem-se de recorrer ao ajuste de dados experimentais da isoterma crítica para se determinar os cinco parâmetros críticos ótimos e  $\zeta_C$  da equação ABT para cada substância.

Como se sabe, os cinco parâmetros não são independentes, pois as condições no ponto crítico e a própria EEC no ponto crítico (equações IV-10, IV-11 e IV-12) fixam três deles. Além disso,  $\zeta_C$  e  $\Omega_\eta$  podem ser convenientemente fixados como se expõe a seguir. O fator de compressibilidade crítico,  $\zeta_C$ , fica determinado fazendo-se  $\zeta_C = Z_{C \text{ EXP}}$ . Para se fixar  $\Omega_\eta$  se faz uso de uma observação de Abbott (em Chao e Robinson(1979)).

Segundo Abbott (em Chao e Robinson(1979)), o parâmetro  $b$  das EECs deve crescer monotonicamente com a temperatura, pois é o parâmetro que impõe o comportamento assintótico no termo repulsivo,  $\frac{RT}{(V-b)}$ , importante na região de altas densidades. Fisicamente, este comportamento está de acordo com o fato de que, para um número fixo de moléculas num dado volume, à medida em que a temperatura aumenta, o volume excluído às moléculas (ou seja, o parâmetro  $b$ ) também aumenta, tendendo possivelmente para um máximo. Abbott (em Chao e Robinson(1979)), também observou que o valor de  $\Omega_b$  deveria ser próximo ou pouco menor que 0.1 e que  $\Omega_b$  diminui à medida em que o fator acêntrico  $\omega$  aumenta.

Neste trabalho, considerou-se vantajoso adotar a restrição

$$\frac{b(T)}{b_c} \leq 1.01$$

(eq. IV-16),

que, uma vez satisfeita, redundava em valores de  $b$  crescentes com a temperatura. Neste caso, o valor de  $\Omega_\eta$  é aquele que, para cada substância, satisfaz a restrição acima em toda a faixa de temperatura na qual foram calculados os valores de  $b$  na região de saturação. Expressões de  $b(T)$ , para algumas substâncias são dadas no Capítulo V.

A determinação do quinto parâmetro restante, finalmente, é possibilitada pela otimização da função objetivo  $S$  (eq. IV-17), envolvendo os valores experimentais de  $P$  vs.  $\rho$  da isoterma crítica:

$$S = \sum_{i=1}^{N_{PTOS}} 1 - \frac{P_{EEC}(\rho_i)}{P_i^{EXP}}$$

(eq. IV-17)

A Figura IV-2 ilustra, de forma simplificada, o algoritmo para a determinação dos valores dos parâmetros críticos da equação ABT de uma dada substância.

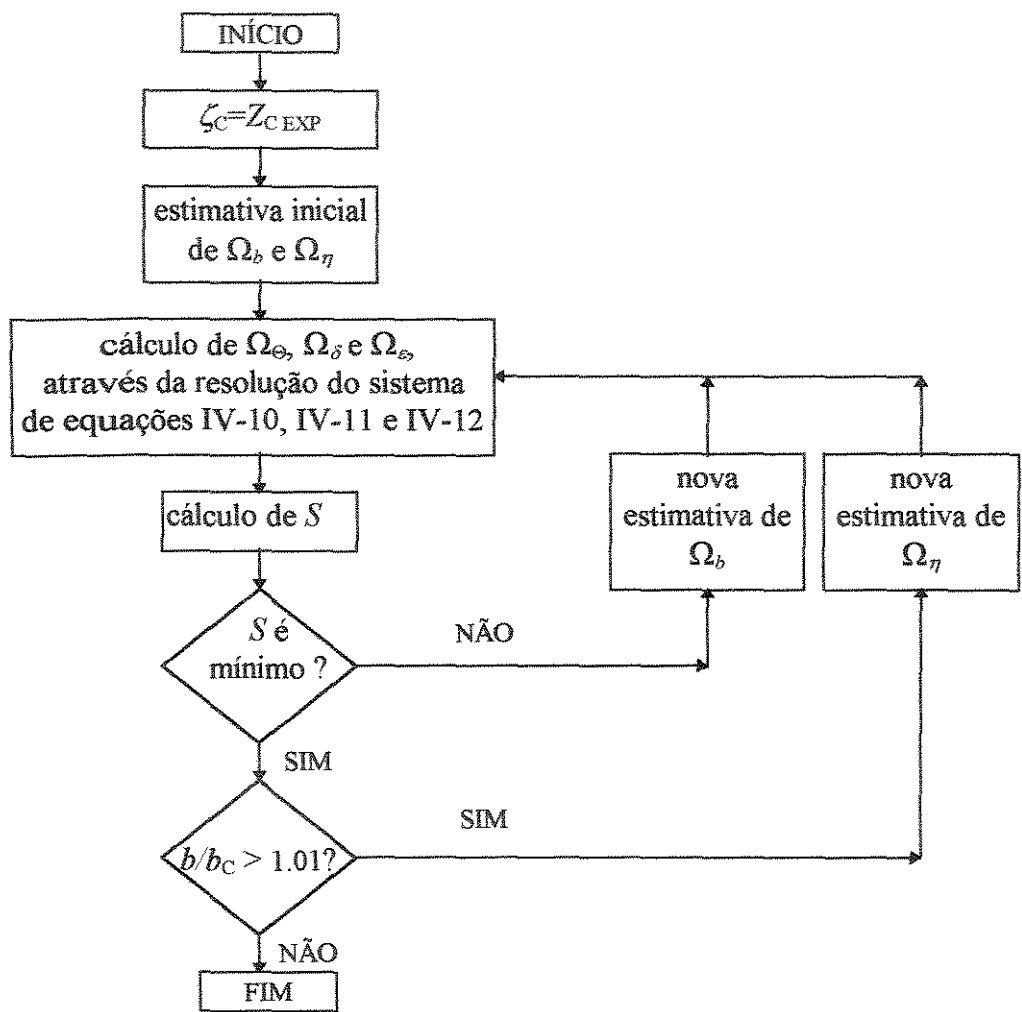


Figura IV-2 Procedimento (Simplificado) para determinação dos Parâmetros Críticos da Equação ABT

Dependendo da região do diagrama de onde são extraídos os dados da isoterma crítica para o ajuste, consegue-se ou um melhor resultado na região de baixas densidades, ou uma boa representação da faixa de altas densidades, ou ainda uma solução de compromisso intermediária na faixa inteira, como foi demonstrado anteriormente. O interesse neste trabalho reside no estudo de equações cúbicas que melhor representem a faixa de altas densidades, ou seja a região de líquido e de fluido. Assim, para o ajuste, utilizaram-se apenas dados da isoterma crítica da região líquida, ou seja, na faixa onde  $\rho_i \geq \rho_c$ , com um certo prejuízo na região de baixas densidades. A Tabela IV-3 dá os parâmetros críticos de seis substâncias para as quais se dispõe de dados de isotermas críticas calculados em Diaz e d'Ávila (1995).

Tabela IV-3 Parâmetros Críticos da Equação ABT para Água,  
Dióxido de Carbono, Etileno, Metano, Argônio, Nitrogênio

substância	$\zeta_c$	$\Omega_\theta$	$\Omega_b$	$\Omega_\eta$	$\Omega_\delta$	$\Omega_\varepsilon$
água	0.233303	0.57365	0.05841	0.079182	0.358502	-0.03091830
dióxido de carbono	0.274382	0.558194	0.095133	0.104646	0.271986	-0.03447595
etileno	0.281254	0.549711	0.097754	0.107529	0.253992	-0.03357946
metano	0.288375	0.540108	0.10003	0.110033	0.234905	-0.03222492
argônio	0.291254	0.532792	0.099249	0.109174	0.225487	-0.03043908
nitrogênio	0.291704	0.540133	0.103282	0.11361	0.228171	-0.03312218

Como se nota na Tabela IV-3, todos os valores de  $\Omega_b$  dos compostos, a exceção da água que é fortemente polar, são próximos ou ligeiramente menores que 0.1, confirmando a observação de Abbott (em Chao e Robinson(1979)).

Ver-se-á adiante, no Capítulo VI, que a equação ABT é a EEC que melhor correlaciona dados P-V-T dos componentes da Tabela IV-3 na região de saturação, inclusive nas proximidades do ponto crítico, o que sugere um bom desempenho na extrapolação de dados à região fluída. Infelizmente, dados referentes às isotermas críticas são escassos, o que limitou este trabalho às seis substâncias. Uma eventual generalização dos parâmetros na região de saturação demandará dados de isotermas críticas de mais substâncias. Trabalho nesta direção é um dos objetivos do Laboratório de Propriedades Termodinâmicas do DPQ/FEQ/UNICAMP.

### IV.3 Isotermas Críticas previstas pelas relações P-V-T KLC1, KLC2, ABT e outras equações.

As Figuras IV-3a-f, dadas a seguir, ilustram o desempenho das equações propostas KLC1, KLC2, ABT e das equações cúbicas SRK e PR, e DP (sétimo grau) para as isotermas críticas calculadas em Dias e d'Ávila (1995) para o argônio, neônio, metano, etileno, dióxido de carbono e água.

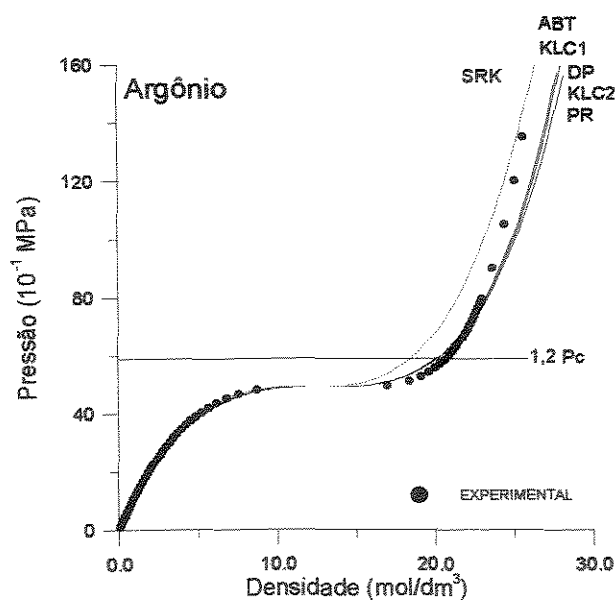


Figura IV-3a Isoterma Crítica do Argônio

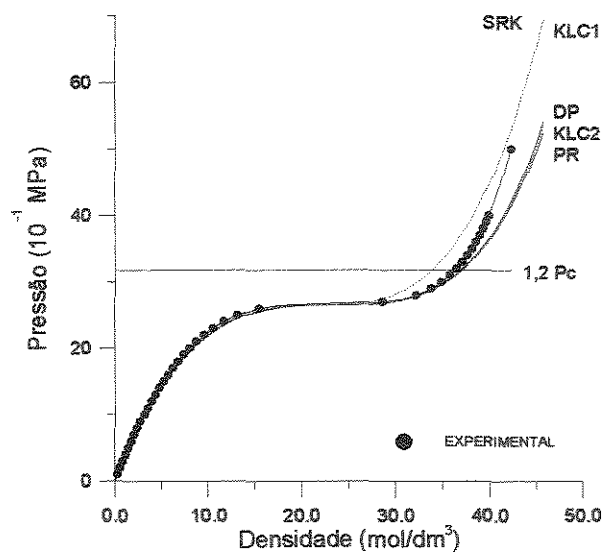


Figura IV-3b Isoterma Crítica do Neônio

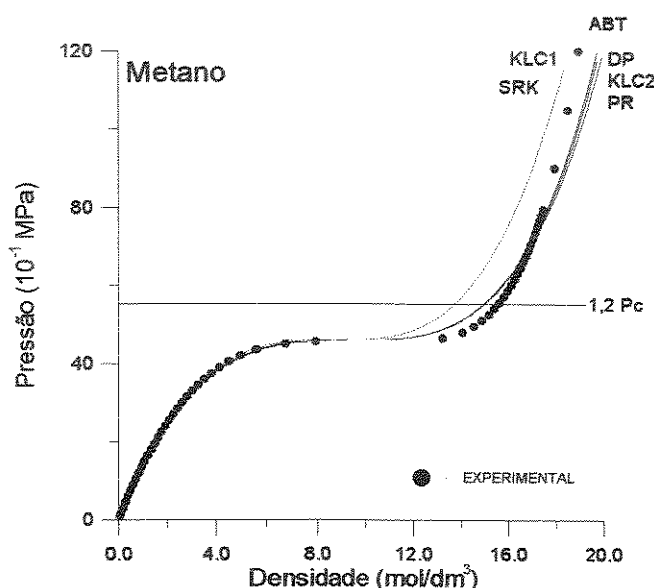


Figura IV-3c Isoterma Crítica do Metano

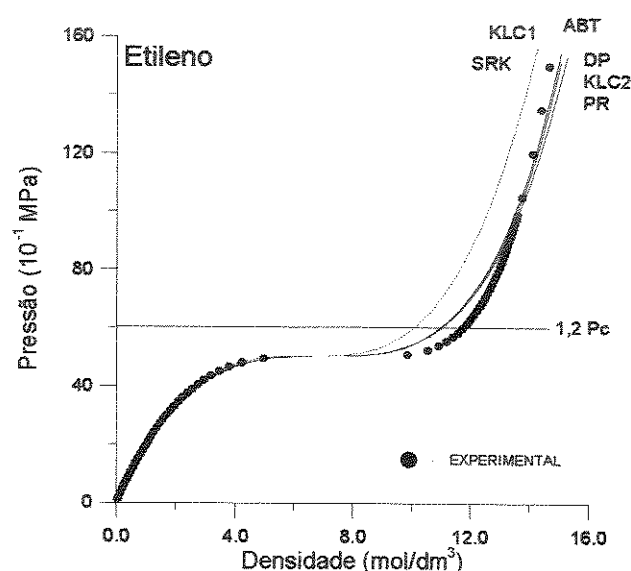


Figura IV-3d Isoterma Crítica do Etileno

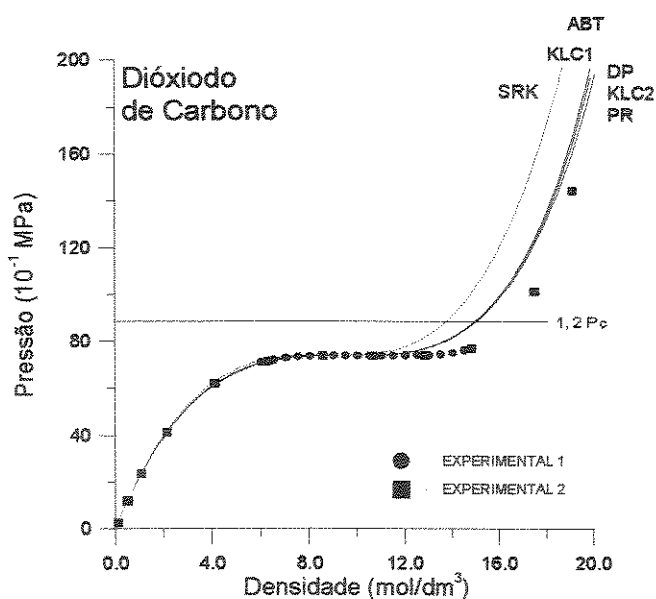


Figura IV-3e Isoterma Crítica do Dióxido de Carbono

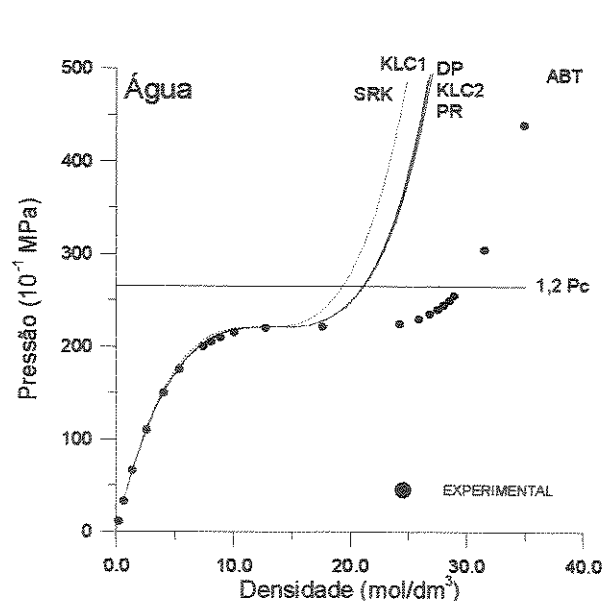


Figura IV-3f Isoterma Crítica da Água

Nas Figuras IV-3a-f, nota-se, pela sequência das Figuras, que à medida em que a substância apresenta maior complexidade molecular, as equações de estado tendem a representar mal a isoterma crítica. No entanto, das EECs, a equação ABT é a que melhor se ajusta aos dados, pois, além de possuir cinco parâmetros, prevê o correto fator de compressibilidade experimental e o parâmetro  $\Omega_\eta$  é



compatibilizado com o comportamento de  $b$  em temperaturas subcríticas. Por outro lado, as demais EECs prevêm os dados da isoterma crítica sem qualquer informação experimental adicional, além das imposições de inflexão no ponto crítico.

As equações KLC2, DP, e PR se mostram equivalentes na faixa de pressões de até aproximadamente duas vezes a pressão crítica, apresentando diferentes desempenhos apenas a altíssimas pressões. Graficamente também pode-se observar que as curvas das equações KLC1 e SRK são muito próximas, tendo KLC1 desempenho ligeiramente mais favorável. Já que ambas as equações possuem o mesmo  $\zeta_C$ , atribui-se a diferença à representação mais realista do volume livre da equação KLC1. Deve-se ressaltar o notável desempenho da equação PR para compostos apolares na região de altas pressões. Apesar de conter o termo repulsivo de vdW, PR se aproxima bastante das equações DP e KLC2, que encerram modelos de esferas rígidas mais realistas.

A título de ilustração, apresenta-se ainda a Figura IV-4, que contém as isotermas críticas previstas para o n-butano pelas equações de Medeiros (eq. II-8), SRK, KLC1, DP, KLC2, PR e KLC1m (KLC1 modificado). Os valores experimentais foram obtidos diretamente da Figura da isoterma crítica do n-butano do trabalho de Dorhn e Prausnitz (1990) que foi o ponto de partida deste estudo.

Na Figura IV-4, verifica-se que a posição das isotermas críticas previstas na região de alta densidade está intimamente relacionada ao fator de compressibilidade da equação ( $\zeta_C$ ). Assim, a equação de Medeiros, que apresenta o maior valor do fator de compressibilidade crítico ( $\zeta_C = 0.3620$ ), se encontra mais à esquerda da curva experimental, e a equação de PR ( $\zeta_C = 0.3074$ ) se encontra mais à direita, portanto mais próximo ao valor experimental ( $Z_C = 0.274$ ).

Na equação KLC1m ( $\zeta_C = 0.3237$ ) estudou-se o efeito do fator 0.42 do termo atrativo da equação KLC1, aumentando-o para 0.65. Apesar de melhorar o desempenho na região crítica de alta densidade, a contrapartida, a região de líquido mal representada. O caso inverso ocorre quando diminui-se este fator

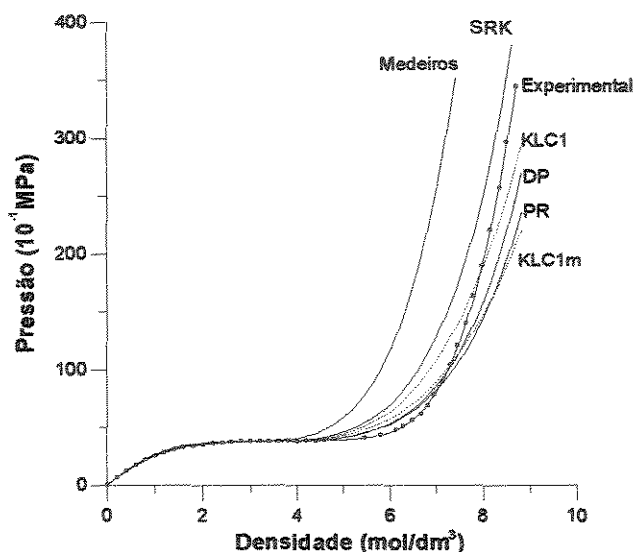


Figura IV-4 Isotermas críticas geradas para o n-butano a partir das equações Medeiros, SRK, KLC1, DP, PR e KLC1m.

Explorando melhor o modelo KLC de equação, verificou-se, por simulação, que seria possível obter uma representação semelhante à PR ( $\zeta_c = 0.3074$ ), propondo um termo atrativo do tipo da equação KLC2 ( $\zeta_c = 0.3075$ ). Entretanto, verificou-se posteriormente que, na região saturada, o parâmetro  $b$  apresenta um comportamento decrescente com a temperatura, de modo que a  $T_R < 0.7$ .  $(V_{EXP}^{liq} - 0.42b) < 0$ , para diversos compostos, inviabilizando o emprego da EEC. A falta do termo equivalente ao parâmetro  $v$  da EEC geral na relação KLC2 explica esta menor flexibilidade em relação à PR. Em vista do exposto aqui, a equação KLC2 não tem aplicação prática e é descartada em estudos posteriores.

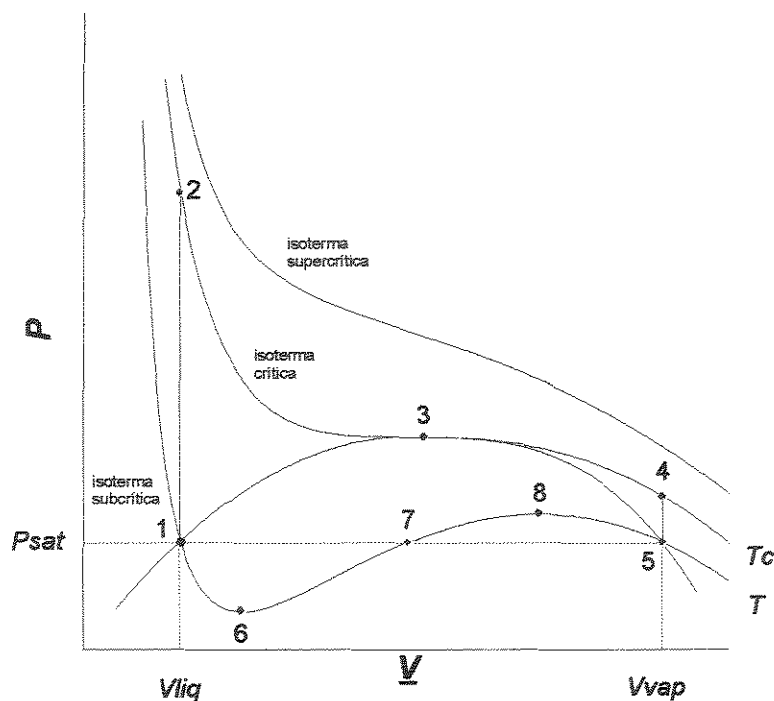
Uma orientação que pode ser extraída destes resultados é que o uso de EECs em cálculos de EL a altas densidades deve ser feito com cautela, principalmente quando se trata de extrapolação envolvendo componentes supercríticos. Nestas condições só com a introdução de parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ s) é possível se tratar misturas multicomponentes. A necessidade de  $k_{ij}$ s não pode ser atribuída, portanto, somente à inadequação das regras de misturas. Mesmo que se disponha de “boa

regras de misturas, o caráter cúbico da equação obrigará sempre a introdução de correções v  
parâmetros de interação binária.

#### **IV.4 Considerações sobre a Abordagem de Kahl no cálculo das propriedades na região de saturação.**

A capacidade das equações P-V-T apresentarem bom desempenho no cálculo de ELV fundamentalmente determinada pela acurácia de cálculos dos coeficientes de fugacidade, e daí a qualidade da curva de pressão de vapor predita (Twu et al. (1991))

Por sua vez, a predição das propriedades de saturação por EECs é bastante influenciada pelas formas das expressões empregadas no cálculo dos parâmetros dependentes da temperatura. Os parâmetros destas expressões costumam ser previamente estimados por ajuste aos dados de pressão de vapor e/ou densidade de líquido e posteriormente generalizadas ou não. Quando se usam os dados de pressão de vapor, costuma-se empregar a regra das áreas de Maxwell para obter os valores dos parâmetros.



**Figura IV-5 Diagrama P-V-T de substância pura (qualitativo)**

Segundo a regra das áreas de Maxwell, para uma substância pura, a variação da energia livre de Gibbs na transição de fase líquido-vapor  $\Delta \underline{G}_{liq-vap}$  é:

$$\Delta \underline{G}_{vap-liq} = \underline{G}_{vap} - \underline{G}_{liq} = P(T) \cdot (\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) - \int_{\underline{V}_{liq}}^{\underline{V}_{vap}} P \cdot d\underline{V}$$

(eq. IV-18)

o que graficamente implica em forçar a anulação das áreas no interior da região de duas fases do diagrama P-V no processo de integração. (Sandler (1989)).

Uma vez que  $\underline{G}_{vap} = \underline{G}_{liq}$  para a região de duas fases, obtém-se a seguinte relação:

$$P(T) = \frac{\int_{\underline{V}_{liq}}^{\underline{V}_{vap}} P \cdot d\underline{V}}{(\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq})}$$

(eq. IV-19)

No desenvolvimento das correlações de EECs, a integração é realizada ao longo do caminho 1-6-7-8-5 (equação IV-19) (ver Figura IV-5), que, no entanto, apresenta o segmento 6-7-8 no qual  $\left. \frac{\partial P}{\partial \underline{V}} \right|_T$  sempre maior que zero, contrariando o critério de estabilidade (Sandler (1989)).

Recentemente, Nitsche (1992) revelou alguns aspectos interessantes sobre o caminho de integração e sua relação com a isoterma crítica resgatando o trabalho de Kahl (1967). Kahl (1967) questiona a validade da regra das áreas de Maxwell frente a uma outra expressão para a diferença de energia livre de Gibbs na transição de fases líquido-vapor, obtida quando se utiliza do caminho de integração 1-2-3-4-5, que passa pela isoterma crítica, conforme delineado abaixo:

i) Partindo da curva de líquido saturado (ponto 1), elevação da pressão à densidade constante até a isoterma crítica (ponto 2).

ii) Sob a isoterma crítica, expansão, passando pelo ponto crítico (ponto 3), até a densidade correspondente àquela do vapor saturado à mesma temperatura do líquido saturado inicial (ponto 4).

iii) Redução da pressão partindo da isoterma crítica até a curva de vapor saturado (ponto 5).

O caminho proposto por Kahl não passa pela região de duas fases e, portanto, evita o trecho instável. Para este caminho de integração Kahl encontrou a seguinte expressão termodinamicamente exata para a diferença da energia livre de Gibbs entre as fases líquida e vapor:

$$\Delta \underline{G}_{vap-liq} = P(T) \cdot (\underline{V}_{vap} - \underline{V}_{liq}) - \int_T^{T_c} \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) (C_v^{vap} - C_v^{liq}) dT^* - \int_{\underline{V}_{liq}}^{\underline{V}_{vap}} P \cdot d\underline{V} \quad (\text{eq. IV-20})$$

onde  $T^*$  é a temperatura que varia durante a integração, e  $T$  é a temperatura saturação.

Comparando as equações IV-18 e IV-20 observa-se que a integral na temperatura, designada por  $\Delta T(T)$  e dada pela equação IV-21, advém da mudança no caminho de integração:

$$\Delta T(T) = - \int_T^{T_c} \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) (C_v^{vap} - C_v^{liq}) dT^* \quad (\text{eq. IV-21})$$

Considerando que o valor de  $\Delta \underline{G}_{vap-liq}$  é zero para o processo de vaporização e de posse da equação IV-21, reescreve-se a equação IV-20, na forma da equação IV-22.

$$\Delta T(T) = P(T) \cdot (V_{vap} - V_{liq}) - \int_{V_{liq}}^{V_{vap}} P \cdot dV \quad (\text{eq. IV-22})$$

Portanto, no caso da regra das áreas de Maxwell,  $\Delta T(T)$  é forçado a ser zero, quando os dados de pressão de vapor são usados para se obter os valores dos parâmetros das EECs.

Existem dois meios de se obter  $\Delta T(T)$ : ou via dados de capacidade calorífica (equação IV-21) ou através de dados P-V-T (equação IV-22). Em vista da escassez de dados de capacidade calorífica à volume constante, principalmente de líquidos, esta primeira alternativa não é prática. Na segunda opção, usando-se equações de estado, o valor de  $\Delta T(T)$  variará conforme a relação P-V-T escolhida para expressar as isotermas.

Adotando-se a segunda opção, é conveniente colocar a equação IV-22 na forma reduzida:

$$(\Delta T)_R = \frac{\Delta T}{P_C \cdot V_C} = P_R(T_R) \cdot (V_{R,vap} - V_{R,liq}) - \int_{V_{R,liq}}^{V_{R,vap}} P_R \cdot dV_R \quad (\text{eq. IV-23}),$$

que mostra a possibilidade de se obter a expressão generalizada  $(\Delta T)_R$ , válida para qualquer substância, desde que se disponha de uma equação P-V-T na forma reduzida, válida para ambas as fases. A condição de se obter valores de  $(\Delta T)_R$  realistas depende, evidentemente, da qualidade da representação da isoterma crítica por parte da equação P-V-T.

Em Nitsche (1992),  $(\Delta T)_R$  é calculado usando-se a equação IV-24, dada a seguir:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+c)}$$

(eq. IV-24)

Para tanto, o parâmetro  $c$  foi ajustado diretamente da equação IV-24 aos dados de pressão de vapor e densidade de líquido, mantendo  $a$  e  $b$  constantes e iguais aos valores críticos, donde se obteve uma atraente correlação generalizada de  $c/c_C$  em termos de  $T_R$ , reproduzida na Figura IV-6a. Parte deste resultado é devido ao fato de que Nitsche utilizou o Princípio dos Estados Correspondentes a três parâmetros, pois, além de  $T_C$  e  $P_C$ , utilizou dados experimentais de  $Z_C$  para calcular os valores críticos dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$ .

Coincidentemente, os valores de  $(\Delta T)_R$  preditos para equação de Nitsche, ilustrados pela Figura IV-6b, são também bem comportados, e poderiam vir a ser correlacionados em termos de  $T_R$  e  $\omega$ .

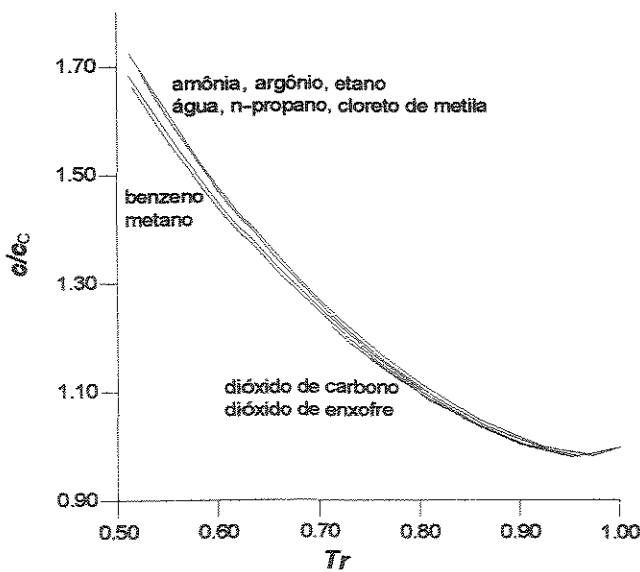


Figura IV-6a Valores de  $c/c_C$  vs.  $T_R$  ajustados diretamente com dados de  $P^{SAT}$  e  $\rho_{liq}$  pela eq. de Nitsche

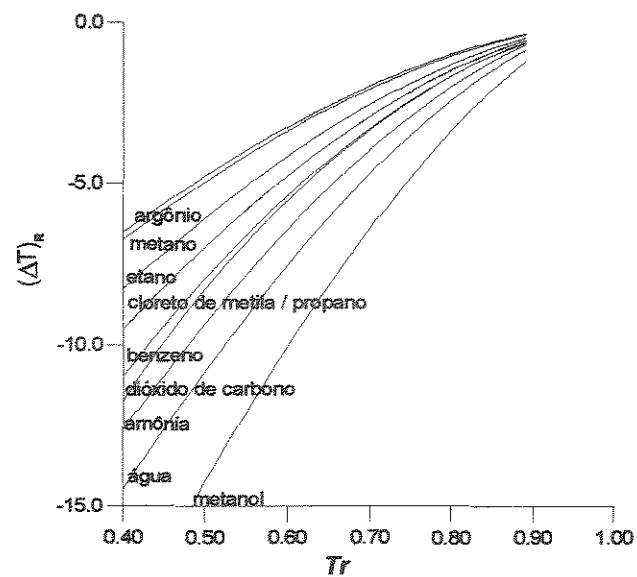


Figura IV-6b Valores de  $(\Delta T)_R$  vs.  $T_R$  ajustados pela equação de Nitsche



Estes resultados são animadores mas não expressam valores realistas de  $(\Delta T)_R$  como se demonstrará a seguir.

A Figura IV-7 ilustra a predição da isoterma crítica do n-butano por parte da EEC de Nitsche (IV-24) e outras EECs, comparado aos valores experimentais extraídos do trabalho de Dohrn e Prausnitz (1990).

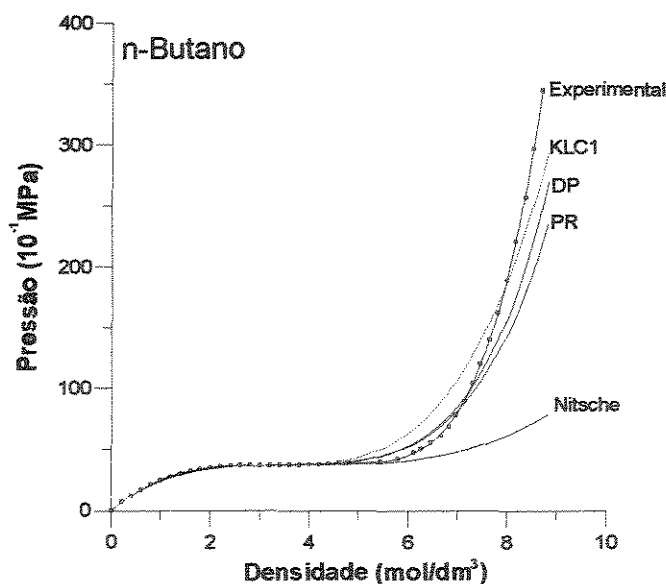


Figura IV-7 Predição da Isoterma Crítica do n-butano pelas equações KLC1, DP, PR, e Nitsche.

Observa-se, da Figura IV-7, que a equação IV-24 não representa bem a isoterma crítica, e não pode, portanto, gerar valores realistas de  $(\Delta T)_R$ . Na realidade, Nitsche apenas usou esta equação para rerepresentar o trabalho de Kahl.

Em princípio, uma equação que representasse bem a isoterma crítica deveria dar valores mais corretos de  $(\Delta T)_R$ . Seguindo este raciocínio, foram calculados os valores de  $(\Delta T)_R$  preditos pelas equações de PR e DP na forma original reduzida em termos dos parâmetros  $T_C$  e  $P_C$  com correlações obtidas em termos do parâmetro  $b$  para as substâncias da Figura IV-6a. Entretanto, apesar das equações

apresentarem equivalentes desempenhos na predição das isotermas críticas, os valores preditos por  $(\Delta T)_R$  diferem bastante e não apresentam condições de generalização.

Estes resultados e mais ainda as dificuldades de se estender o tratamento à misturas em termos de  $(\Delta T)_R$ , fez com que neste trabalho se adotasse a metodologia tradicional da regra das áreas de Maxwell para a determinação dos parâmetros das correlações das EECs KLC1 e ABT.

Os trabalhos de Nitsche (1992) e Kahl (1967) indicam a impropriedade de extrapolações de dados da região de saturação correlacionados com o auxílio da regra das áreas de Maxwell. A conclusão, mais uma vez, é de que ao se propor regras de mistura, valores de  $k_{ij}$ s terão de ser introduzidos.

## Capítulo V

*Desenvolvimento das*

*Correlações para as*

*EECs KLC1 e ABT*

## V. DESENVOLVIMENTO DAS CORRELAÇÕES PARA AS EECs KLC1 E ABT

### V.1 Equação KLC1.

Seguindo o procedimento das tradicionais EECs, como SRK e PR, optou-se por impor uma dependência do parâmetro  $a$  da equação KLC1 com a temperatura, através da expressão  $\alpha_{KLC1}(T_R)$ :

$$P = \frac{RT}{V} \frac{(V + 0.77b)}{(V - 0.42b)} - \frac{a}{V(V + 0.42b)} \quad (\text{eq. III-29a})$$

$$a = a_c \cdot \alpha_{KLC1}(T_R) \quad (\text{eq. III-29b})$$

$$b = b_c \quad (\text{eq. III-29c})$$

onde  $a_c = \Omega_a \cdot (RT_c)^2 / P_c$ ,  $b_c = \Omega_b \cdot RT_c / P_c$ ,

tal que  $\Omega_a = 0.507002420363$ ,  $\Omega_b = 0.142912535060$  e  $\zeta_c = 1/3$ .

A proposição da expressão para  $\alpha_{KLC1}(T_R)$  segue da observação do comportamento da curva  $\alpha_{KLC1}^{\text{ÓTIMO}}$  vs.  $T_R$ , ou seja, da curva  $a^{\text{ÓTIMO}}/a_c$  vs.  $T_R$  em um conjunto representativo de compostos. Por sua vez, os valores dos  $a^{\text{ÓTIMO}}$ s são obtidos usando dados de pressão de vapor experimentais  $P_{\text{EXP}}^{\text{sat}}$ , impondo a regra das áreas de Maxwell (equação V-1) à EEC KLC1.

$$P_{\text{EXP}}^{\text{sat}}(T) = \frac{\int_{V_{\text{liq}}}^{V_{\text{vap}}} P_{\text{EEC}} \cdot dV}{(V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}})} \quad (\text{eq. V-1})$$

O procedimento para determinação dos valores de  $\alpha^{\text{ÓTIMO}}$ s está detalhado no diagrama de blocos da Figura V-1.

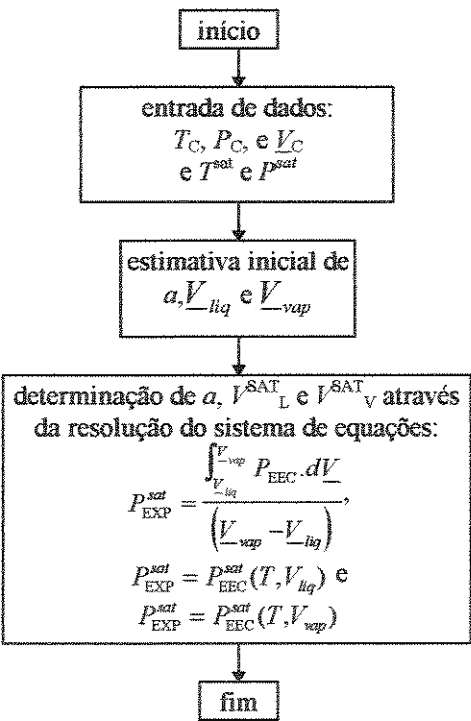


Figura V-1 Determinação dos valores  $\alpha^{\text{ÓTIMO}}$ s da equação KLC1.

A Figura V-2 ilustra os valores de  $\alpha^{\text{ÓTIMO}}/a_C$ , para alguns compostos.

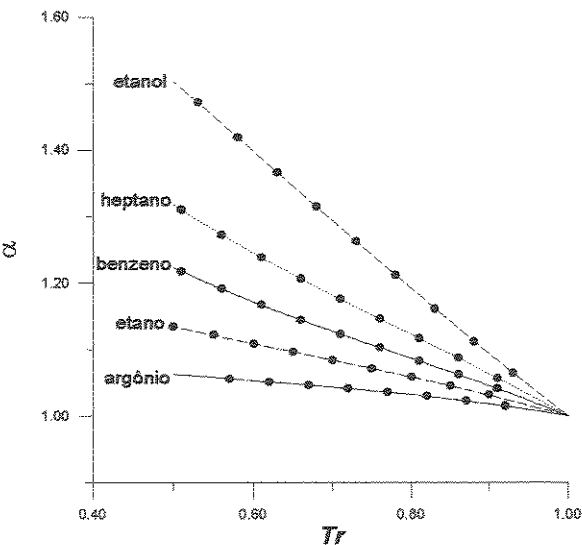


Figura V-2 Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e expressão  $\alpha_{KLC1}(T_R)$  (eq. V-2a) ajustada para diversas substâncias

Nota-se, da Figura V-2, que o parâmetro  $\alpha$  da equação KLC1 apresenta uma dependência quase que linear com a temperatura, sendo que, à medida em que o fator acêntrico aumenta, o coeficiente angular das curvas também aumenta. Este resultado é similar ao encontrado para as equações SRK e PR.

Conforme será exposto no capítulo VI, a forma da equação V-1, inspirada na equação de Twu (1991), fornece um excelente ajuste da curva de  $P^{sat}$ :

Para  $T_R \leq 1$

$$\alpha_{KLC1}(T_R) = \frac{\exp[c_0 \cdot (1 - T_R^{c_1})]}{T_R^{c_2}} \quad (\text{eq. V-2a})$$

$c_0$ ,  $c_1$ , e  $c_2$ , são coeficientes positivos específicos para cada substância.

Para temperaturas supercríticas propõe-se a expressão V-2b, que é a equação da reta tangente ao ponto  $\alpha_{KLC1} = 1$ ,  $T_R = 1$ .

Para  $T_R > 1$

$$\alpha_{KLC1}(T_R) = (c_0 \cdot c_1 - c_2) \cdot (T_R - 1) + 1 \quad (\text{eq. V-2b})$$

Na literatura há discordâncias quanto ao comportamento que o parâmetro  $\alpha$  deve apresentar em condições supercríticas. Muitos autores, como Melhem (1989) e Trebble e Bishnoi (1987), propõem formas para a função  $\alpha$  de modo a garantir que o parâmetro  $\alpha \rightarrow 0$  quando  $T_R \rightarrow \infty$ , ou seja, fundamentando-se no conceito de que as forças atrativas tendem a zero, à medida em que  $T$  tende ao infinito. Já van Pelt et al (1993) afirmam que a função  $\alpha \rightarrow 1$  quando  $T_R \rightarrow \infty$ , como na equação SPHCT (Simplified Perturbed Hard Chain Theory) (Beret e Prausnitz (1975)). Na realidade, quando  $T_R \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ , e o termo atrativo tende a zero. Todavia, as forças de atração não se tornam nulas, e o parâmetro  $\alpha$  não é necessariamente zero.

Em todo caso, pode-se afirmar que a extrapolação via reta (equação V-1b) é conveniente, já que a maioria dos sistemas não se encontra na faixa de temperatura em que  $T_R$  esteja próximo do infinito.

Para determinar os coeficientes da expressão  $\alpha_{KLC1}(T_R)$  empregou-se o método de Nelder e Mead (Nelder e Mead(1965)), minimizando-se a função  $S_{KLC1}$ .

$$S_{KLC1} = \sum_{i=1}^{i=N} \left| 1 - \frac{P_{CALC}^{sat}}{P_{EXP}^{sat}} \right|$$

(eq. V-3)

O procedimento está detalhado no diagrama de blocos da Figura V-3.

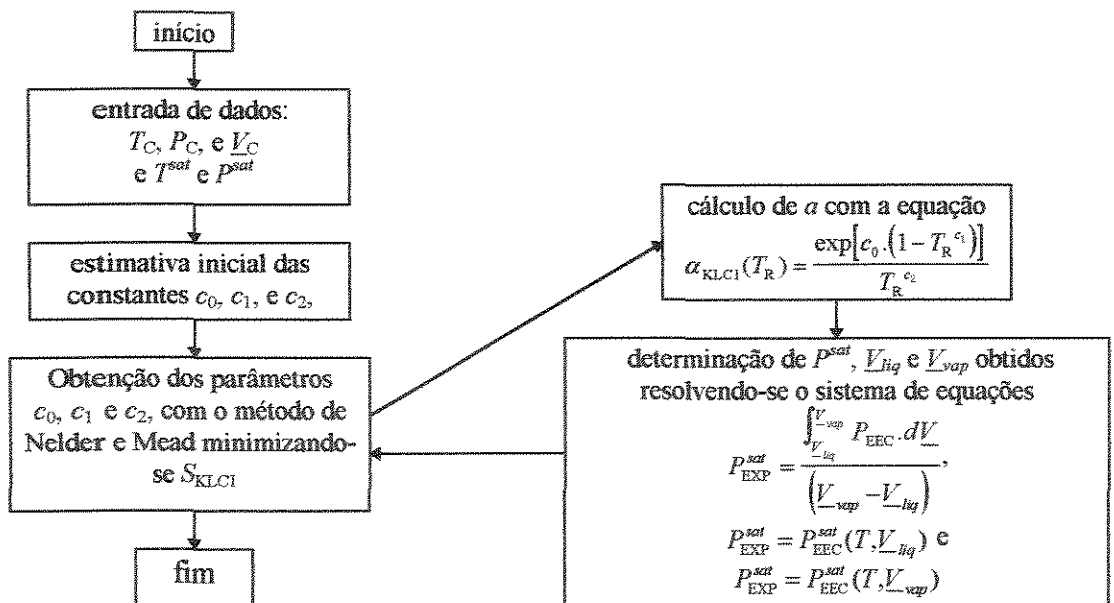


Figura V-3 Cálculo dos coeficientes da expressão  $\alpha_{KLC1}(T_R)$ .

No apêndice A encontra-se a Tabela A-1 com os valores de  $c_0$ ,  $c_1$  e  $c_2$  ajustados para 353 substâncias, os desvios médios obtidos em  $P^{sat}$ ,  $V_{liq}$ , e  $V_{vap}$ , e ainda as faixas em  $T$  para as quais são válidos os parâmetros da expressão  $\alpha_{KLC1}(T_R)$ .

Outra abordagem também possível e comumente empregada é o ajuste simultâneo da pressão de vapor e do volume de líquido, via parâmetros  $a$  e  $b$ , respectivamente. Para tanto emprega-se, além da regra das áreas de Maxwell (eq. IV-1), a equação V-4,

$$P_{\text{EXP}}^{\text{sat}} = P_{\text{EEC}}^{\text{sat}}(T, V_{\text{liq EXP}}^{\text{sat}}(T))$$

(eq. V-4)

que impõe a “exata” densidade de líquido por parte da EEC.

Entretanto, a inadequada representação das isotermas próximo à região crítica produz, com este tipo de abordagem, comportamentos “anômalos” nos parâmetros  $a$  e  $b$  próximos a  $T_R = 1$ . Objetivando obter expressões sem relaxamento das condições do ponto crítico e de caráter monotonicamente decrescentes com a temperatura, decidiu-se por concentrar o efeito da temperatura apenas no parâmetro  $a$ . Por outro lado, também se observa que a opção da correção simultânea dos parâmetros  $a$  e  $b$  na equação KLC1 implica em perda significativa da qualidade da predição da  $P^{\text{sat}}$ , obtida apenas com o ajuste do parâmetro  $a$ .



## V.2 Equação ABT.

Na equação ABT, os parâmetros  $\Theta$  e  $b$  podem ser considerados como função da temperatura. No entanto, maiores faixas de validade de temperaturas subcríticas são obtidas se, no ajuste dos parâmetros  $\Theta$  e  $b$ , ajustar-se também os parâmetros  $\eta$ ,  $\delta$ , e  $\varepsilon$  via parâmetro  $b$ , como é discutido a seguir.

Redefinindo-se os parâmetros  $\Theta=a$ ,  $\eta=c+b$ ,  $\delta=d+b$ , e  $\varepsilon=-(e+b)^2$  a equação ABT fica:

$$P = \frac{RT}{(\underline{V}-b)} - \frac{a(\underline{V}-(c+b))}{(\underline{V}-b)(\underline{V}^2+(d+b)\underline{V}-(e+b)^2)} \quad (\text{eq. V-5a})$$

$$a = a_c \cdot \alpha_{\text{ABT}}(T_R) \quad (\text{eq. V-5b})$$

$$b = b_c \beta_{\text{ABT}}(T_R) \quad (\text{eq. V-5c})$$

onde  $a_c = \Omega_a (RT_c)^2 / P_c$ ,  $b_c = \Omega_b RT_c / P_c$ ,

$c_c = \Omega_c RT_c / P_c$ ,  $d_c = \Omega_d RT_c / P_c$ ,  $e_c = \Omega_e RT_c / P_c$  e  $\zeta_c = Z_{c \text{ EXP}}$ .

Os valores de  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ ,  $\Omega_c$ ,  $\Omega_d$ , e  $\Omega_e$ , são específicos para cada substância e são calculados juntamente com as expressões de  $\alpha_{\text{ABT}}(T_R)$  e  $\beta_{\text{ABT}}(T_R)$ , pois faz-se  $\zeta_c = Z_{c \text{ EXP}}$ .

Seguindo metodologia semelhante àquela aplicada com a equação KLC1, os parâmetros  $a$  e  $b$  da equação ABT são ajustados, agora, com base nos dados experimentais de  $P^{\text{sat}}$  e  $V_{\text{liq}}$ . A Figura V-4 apresenta, na forma de diagrama de blocos, o procedimento usado no cálculo de  $a^{\text{ÓTIMO}}$ s e  $b^{\text{ÓTIMO}}$ s.

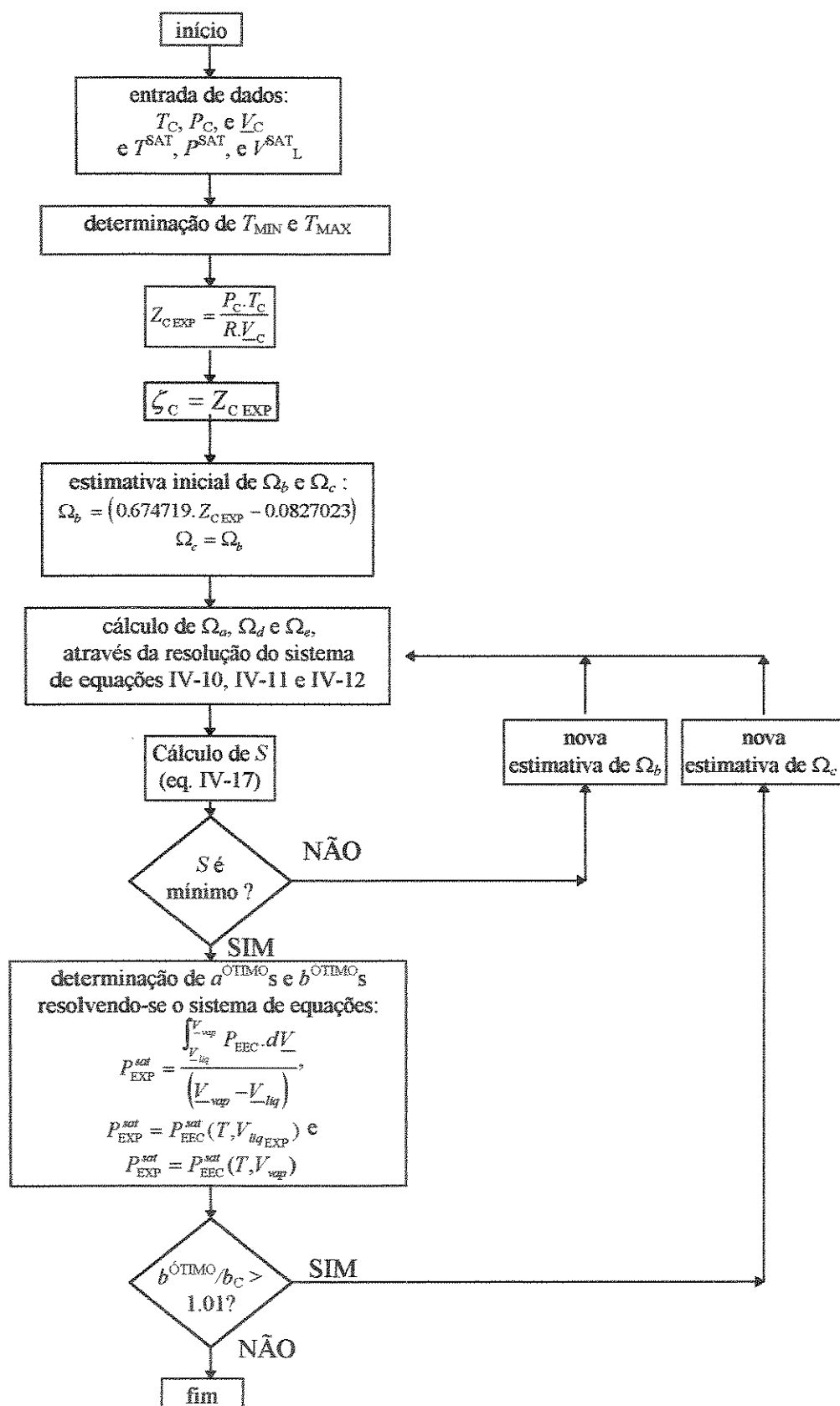


Figura V-4 Determinação de parâmetros críticos e valores de  $a^{ÓTIMO}$ s e  $b^{ÓTIMO}$ s da equação ABT.

A Tabela V-1, abaixo, mostra os valores dos parâmetros críticos da EEC ABT encontrados para cinco substâncias para as quais se dispõe da isoterma crítica (calculada em Diaz e d'Ávila (1995)).

**Tabela V-1 Parâmetros Críticos da Equação ABT para algumas substâncias**

substância	$Z_c$	$\Omega a$	$\Omega b$	$\Omega c$	$\Omega d$	$\Omega e$
água	0.233303	0.57365	0.05841	0.020772	0.300092	0.117426
dióxido de carbono	0.274382	0.558194	0.095133	0.009513	0.176853	0.090544
etileno	0.281254	0.549711	0.097754	0.009775	0.156238	0.085493
metano	0.288375	0.540108	0.10003	0.010003	0.134875	0.079483
argônio	0.291254	0.532792	0.099249	0.009925	0.126238	0.075219
nitrogênio	0.291704	0.540133	0.103282	0.010328	0.124889	0.078713

A Figura V-5 representa, graficamente, os valores da relação  $a^{\text{ÓTIMO}}/a_c$  e  $b^{\text{ÓTIMO}}/b_c$  vs.  $T_R$  e o resultado do ajuste encontrados para argônio, nitrogênio, metano, dióxido de carbono e água, para os quais se dispõe das isotermas críticas.

Na Figura V-5, nota-se que para todos os cinco compostos o parâmetro  $b$  é monotonicamente crescente com a temperatura até as vizinhanças do ponto crítico. Este comportamento está de acordo com a observação de Abbott (em Chao e Robinson (1979)) e com a discussão no Capítulo IV, mas contrário ao proposto por muitas EECs, como por exemplo em Fuller (1976) e Medeiros (1993), onde  $b$  é decrescente com a temperatura. O parâmetro  $a$  mantém um comportamento praticamente linear, conforme outras EECs em que se tem o ajuste de apenas o parâmetro  $a$  com a temperatura. Como toda EEC em que se ajustam  $a$  e  $b$ , observa-se também o comportamento “anômalo” próximo a  $T_R=1$ .

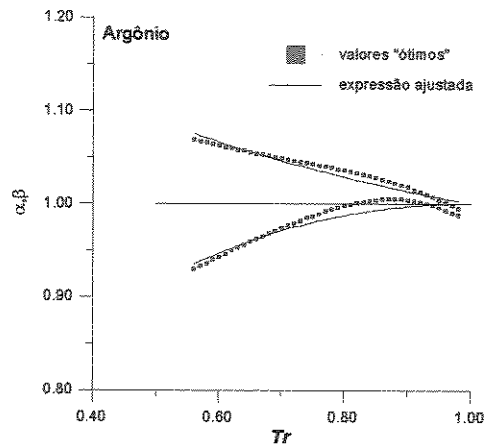


Figura V-5a Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e  $b/b_C$  e curvas  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  para Ar.

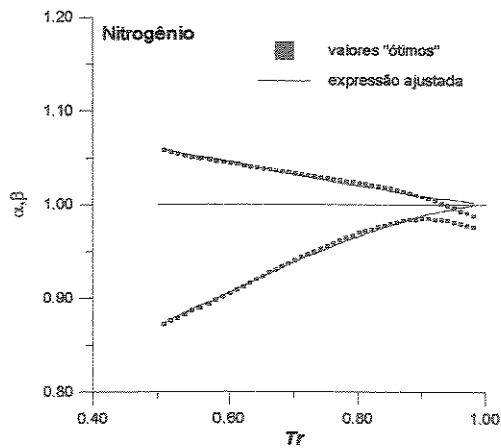


Figura V-5b Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e  $b/b_C$  e curvas  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  para  $N_2$ .

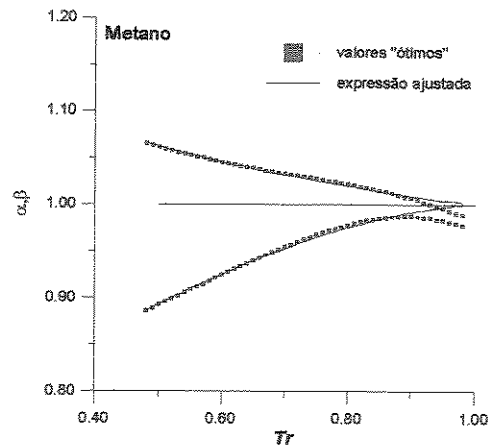


Figura V-5c Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e  $b/b_C$  e curvas  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  para  $CH_4$ .

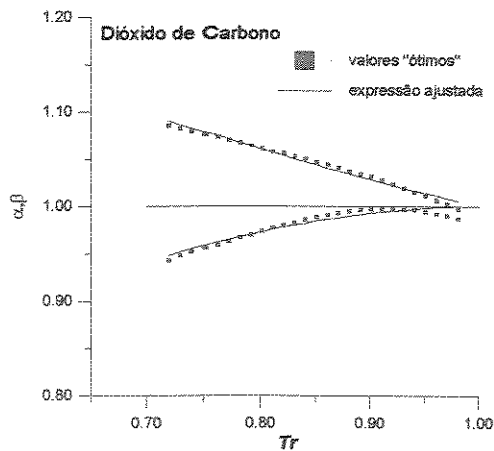


Figura V-5d Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e  $b/b_C$  e curvas  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  para  $CO_2$ .

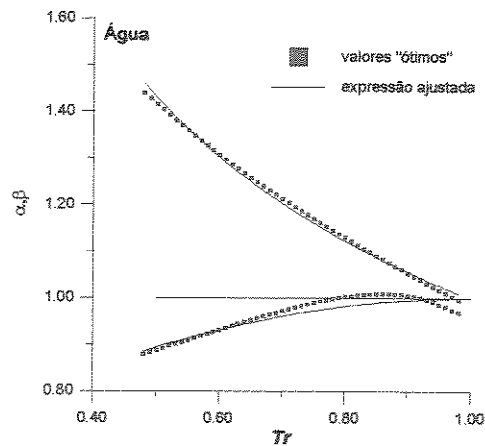


Figura V-5e Valores “ótimos” de  $a/a_C$  e  $b/b_C$  e curvas  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  para  $H_2O$

Para as correções dos parâmetros  $a$  e  $b$  com  $T$ , as seguintes expressões de  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$ , inspiradas no modelo de  $\alpha$  de Twu et al. (1991), são apropriadas:

Para  $T_R \leq 1$ :

$$\alpha_{ABT}(T_R) = \frac{\exp[c_0 \cdot (1 - T_R^{c_1})]}{T_R^{c_2}} \quad (\text{eq. V-6a})$$

$$\beta_{ABT}(T_R) = 1 + c_3 \cdot (1 - T_R)^{c_4} \quad (\text{eq. V-6b})$$

Para  $T_R > 1$ :

$$\alpha_{ABT}(T_R) = (c_0 \cdot c_1 - c_2) \cdot (T_R - 1) + 1 \quad (\text{eq. V-6c})$$

$$\beta_{ABT}(T_R) = 1 \quad (\text{eq. V-6d})$$

$c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , e  $c_4$  são coeficientes positivos específicos para cada substância.

Observe-se que as expressões de  $\alpha_{ABT}(T_R)$  e  $\beta_{ABT}(T_R)$  obrigam que  $\alpha_{ABT}(T_R = 1) = 1$  e,  $\beta_{ABT}(T_R = 1) = 1$  negligenciando os valores de  $a^{\text{ótimo}}$ s e  $b^{\text{ótimo}}$ s próximos à região crítica. Para temperaturas subcríticas a expressão de  $\alpha_{ABT}(T_R)$ , como em KLC1, é também estendida pela equação da reta tangente ao ponto  $\alpha_{ABT} = 1$ ,  $T_R = 1$ .

Na obtenção os coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , e  $c_4$ , utilizou-se também do método de Nelder e Mead (Nelder e Mead(1965)) e da função objetivo dada pela equação V-7:

$$S_{ABT} = \sum_{i=1}^{i=N} \left[ \left| 1 - \frac{P_{\text{CALC}}^{\text{sat}}}{P_{\text{EXP}}^{\text{sat}}} \right| + \left| 1 - \frac{V_{\text{liq,CALC}}}{V_{\text{liq,EXP}}} \right| \right] \quad (\text{eq. V-7})$$

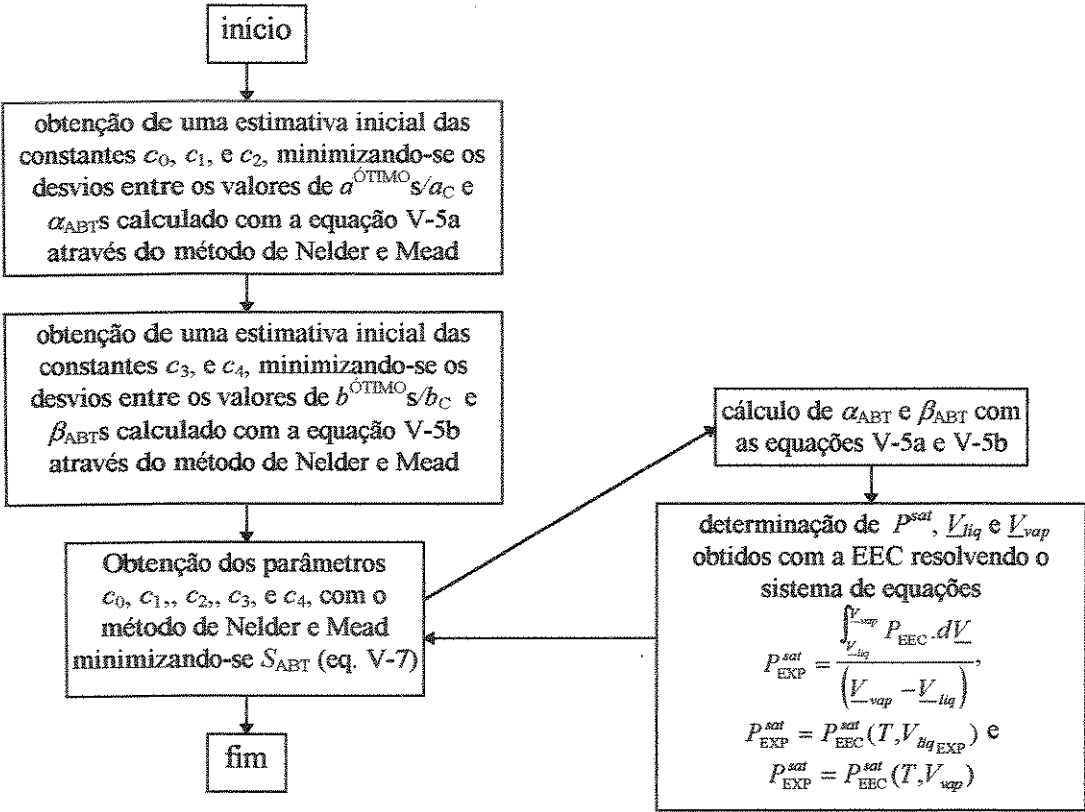


Figura V-6 Cálculo dos coeficientes da expressão  $\alpha_{AB}(T_R)$  e  $\beta_{AB}(T_R)$ .

No apêndice A encontra-se a Tabela A-2 com os valores das constantes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , e  $c_4$  ajustados a cinco substâncias bem como o desvio médio em  $P^{sat}$  e faixa em  $T$  válida para as expressões  $\alpha_{AB}(T_R)$  e  $\beta_{AB}(T_R)$ .

### V.3 Extensão para Misturas

A extensão das relações P-V-T KLC1 e ABT para sistemas multicomponentes é feita com base na tradicional regra de mistura de van der Waals:

Para KLC1 e ABT:

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot a_{ij} \quad (\text{eq. V-8a})$$

$$b_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot b_{ij} \quad (\text{eq. V-8b})$$

Apenas para ABT:

$$c_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot c_{ij} \quad (\text{eq. V-8c})$$

$$d_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot d_{ij} \quad (\text{eq. V-8d})$$

$$e_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot e_{ij} \quad (\text{eq. V-8e})$$

onde  $z_i$  ou  $z_j$  representa a fração molar do componente  $i$  ou  $j$  na fase líquida ou vapor.

Os coeficientes  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ , e  $e_{ij}$  são dados em termos das equações V-9a, e V-9b.

Para KLC1 e ABT:

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i \cdot a_j)} \cdot (1 - ka_{ij}) \quad (\text{eq. V-9a})$$

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) \cdot (1 - kb_{ij}) \quad (\text{eq. V-9b})$$

Apenas para ABT:

$$c_{ij} = \left( \frac{c_i + c_j}{2} \right) \quad (\text{eq. V-9c})$$

$$d_{ij} = \left( \frac{d_i + d_j}{2} \right) \quad (\text{eq. V-9d})$$

$$e_{ij} = \left( \frac{e_i + e_j}{2} \right) \quad (\text{eq. V-9e})$$

tal que, se  $i=j$ , então  $ka_{ij} = kb_{ij} = 0$

Dessa forma, as equações KLC1 e ABT, podem ser estendidas às misturas multicomponentes fazendo-se a substituição dos parâmetro  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , e  $e$  por  $a_m$ ,  $b_m$ ,  $c_m$ ,  $d_m$  e  $e_m$  conforme o caso. Por outro lado, os parâmetros de interação binários  $ka_{ij}$ , e  $kb_{ij}$  são obtidos a partir do prévio ajuste dos dados de ELV segundo o procedimento dado a seguir.



### V.3.1 Ajuste dos parâmetros de interação binária $ka_{ij}$ , e $kb_{ij}$ .

O programa utilizado para o ajuste dos parâmetros de interação binários  $ka_{ij}$ , e  $kb_{ij}$  tem como base o método de Nelder e Mead (Nelder e Mead (1965)), sendo que a função objetivo a ser minimizada depende do tipo de sistema. Se o sistema é isotérmico utiliza-se função dada pela equação V-10a, e no caso de sistema isobárico, da equação V-10b.

$$S = \left| 1 - \frac{P_{\text{CALC}}}{P_{\text{EXP}}} \right| + \left| 1 - \frac{y_{\text{CALC}}}{y_{\text{EXP}}} \right| \quad (\text{eq. V-10a})$$

$$S = \left| 1 - \frac{T_{\text{CALC}}}{T_{\text{EXP}}} \right| + \left| 1 - \frac{y_{\text{CALC}}}{y_{\text{EXP}}} \right| \quad (\text{eq. V-10b})$$

O capítulo VI trata da aplicação das EECs KLC1 e ABT ao ELV de misturas e apresenta os desvios globais obtidos com estas regras de misturas. O Apêndice B traz, em detalhe, os resultados parciais bem como os sistemas e respectivos  $k_{ij}$ s obtidos. Para comparação são mostrados também os resultados obtidos com a equação AZN.

Capítulo VI

*Aplicação das*

*EECs KLC1 e ABT*

## VI. APLICAÇÃO DAS EECs KLC1 E ABT

### VI.1 Predição de Propriedades de Substância Pura.

Os valores de pressão de saturação  $P^{sat}$  e volume de líquido  $V_{liq}$ , utilizados para comparação com os valores calculados pelas EECs, foram obtidos a partir das correlações do banco DIPPR. Os valores de volume de vapor  $V_{vap}$  utilizados para comparação foram calculados pela equação Virial (equação VI-1)

$$V_{vap} = \frac{R.T}{P} + B,$$

(eq. VI-1)

cujos coeficientes também foram obtidos das correlações do DIPPR.

Embora a equação VI-1 seja válida na condição de  $P_R \leq \frac{T_R}{2}$  apenas para substâncias apolares, empregou-se a mesma equação para estimar os volumes das substâncias polares também nesta condição.

A Tabela VI-1 apresenta desvios médios na pressão de saturação, volume de vapor e de líquido calculados segundo as EECs KLC1, PR e AZN para um conjunto de representativo das substâncias estudadas, em ordem crescente de  $Z_C$ , evidenciando a correlação entre os desvios observados na predição do volume de líquido com o fator de compressibilidade crítico, que para compostos apolares são bem menores. Logo, como é de se esperar, as EECs KLC1, PR, e AZN não predizem bem dados volumétricos de compostos polares.

Apesar de não ser evidente na Tabela VI-1, uma análise dos resultados na região crítica mostra que a equação KLC1 é menos adequada na predição de volumes de líquido quando comparada

à AZN ou PR. Este fato é explicado pela pior representação das isothermas preditas pela equação KLC1 vis a vis AZN e PR (ver Capítulo IV).

Por outro lado, a representação dos dados de volume de vapor é menos influenciada pelos fatores de compressibilidade críticos das EECs como se nota na Tabela VI-1.

**Tabela VI-1 Desvios Médios Percentuais preditos pelas EECs KLC1, PR e AZN.**

nDIPPR	SUBSTÂNCIA	Z <sub>c</sub>	desvio médio P <sup>sat</sup> (%)			desvio médio V <sub>vap</sub> (%)			desvio médio V <sub>liq</sub> (%)		
			KLC1	PR	AZN	KLC1	PR	AZN	KLC1	PR	AZN
1772	ACETONITRILA	0.1844	0.4	2.1	3.2	6.1	4.1	6.5	66.6	64.2	58.7
1252	ÁCIDO ACÉTICO	0.2008	1.7	4.3	3.4	5.8	7.7	7.5	37.7	36.3	36.0
1542	TETRACLOROETILENO	0.2160	0.1	1.7	3.6	0.7	0.7	2.2	12.2	7.8	8.2
1101	METANOL	0.2242	0.4	2.5	0.9	1.0	2.2	1.2	26.6	25.6	25.4
1051	ACETONA	0.2325	0.3	0.5	0.4	1.1	0.9	0.8	21.7	19.2	18.9
1102	ETANOL	0.2403	0.1	1.7	1.1	1.3	2.3	1.7	16.3	15.1	15.6
1104	ISOPROPANOL	0.2479	0.6	2.9	1.5	0.9	1.3	1.1	14.1	11.8	13.2
1052	METIL-ETIL-CETONA	0.2489	0.5	0.7	0.4	1.2	0.5	0.5	14.5	12.3	10.3
1315	ACETATO DE BUTILA	0.2512	1.0	1.1	0.3	1.0	0.9	0.7	8.9	6.1	4.6
1523	1,2-DICLOROETANO	0.2533	1.6	2.5	7.1	1.7	3.2	5.7	8.5	5.6	6.2
214	2-METIL-2-BUTENO	0.2535	0.5	1.2	1.2	1.2	2.4	1.8	12.3	10.2	7.7
1314	ACETATO DE PROPILA	0.2536	0.7	1.0	0.9	0.9	1.2	1.0	12.4	10.5	11.2
1103	n-PROPANOL	0.2539	0.3	2.5	1.8	0.8	1.4	1.4	12.5	9.3	10.4
1421	1,4-DIOXANO	0.2540	0.4	0.8	0.9	1.8	1.3	1.1	9.0	5.4	5.7
46	n-NONANO	0.2550	0.6	0.8	1.6	0.8	1.0	1.0	10.9	8.7	7.8
1313	ACETATO DE ETILA	0.2550	1.2	1.4	2.2	1.1	1.1	1.1	11.5	9.6	11.1
1312	ACETATO DE METILA	0.2571	1.4	2.0	1.8	1.4	0.9	0.5	11.2	8.9	10.3
1106	ISOBUTANOL	0.2577	0.3	3.7	0.9	1.1	1.7	1.7	12.4	8.5	8.1
1821	TIOFENO	0.2587	0.5	0.7	0.5	0.8	0.5	0.5	8.5	5.7	5.6
506	m-XILENO	0.2591	0.5	0.9	0.6	1.4	2.3	2.2	10.8	8.4	8.2
1108	tert-BUTANOL	0.2596	0.1	4.4	0.8	0.6	2.3	1.0	10.0	5.5	6.1
507	p-XILENO	0.2597	0.6	1.0	0.5	1.4	2.3	2.2	10.7	8.3	7.9
234	1-HEPTENO	0.2616	0.7	0.9	0.7	0.8	1.5	1.0	10.3	7.5	6.6
1402	ÉTER DIETÍLICO	0.2627	0.5	0.7	0.7	0.9	1.5	1.6	9.3	5.8	5.7
504	ETILBENZENO	0.2628	0.6	0.8	0.7	0.7	1.3	1.3	9.5	6.5	6.6
505	o-XILENO	0.2629	0.5	0.8	0.4	1.2	2.0	1.7	9.6	6.5	6.4
17	n-HEPTANO	0.2631	0.5	0.9	1.0	0.9	1.6	1.7	9.6	6.6	6.5
502	TOLUENO	0.2637	0.5	0.6	0.3	0.8	1.3	1.1	9.4	5.8	5.7
11	n-HEXANO	0.2641	0.7	1.6	2.0	0.8	1.9	2.6	9.0	5.9	5.4
1571	MONOCLOROBENZENO	0.2647	0.7	0.8	0.5	0.8	1.5	1.3	9.5	6.0	5.6
1511	DICLOROMETANO	0.2653	0.8	1.5	1.2	1.2	2.4	2.7	10.2	7.7	4.6
12	2-METILPENTANO	0.2666	0.4	0.4	0.6	0.7	1.2	1.1	8.7	5.3	5.0
303	1,3-BUTADIENO	0.2667	0.4	0.7	0.5	0.8	1.8	1.6	8.9	5.6	5.3
1403	ÉTER DIISOPROPÍLICO	0.2674	0.3	1.3	1.6	0.7	0.6	0.5	8.7	5.8	5.7
15	2,3-DIMETILBUTANO	0.2691	0.8	1.3	1.0	0.8	1.5	1.7	8.2	5.2	5.5
401	ACETILENO	0.2706	0.9	1.3	0.7	1.3	1.1	1.2	8.3	5.5	5.4
501	BENZENO	0.2714	0.6	0.8	1.0	1.0	1.9	2.0	8.4	5.3	5.2
1501	TETRACLOROETO DE CARBONO	0.2721	0.6	0.9	0.7	1.2	0.4	0.3	8.3	5.6	5.4
137	CICLOHEXANO	0.2726	0.3	0.4	0.7	1.1	2.0	2.2	8.4	5.7	5.6
104	CICLOPENTANO	0.2730	1.0	1.5	2.4	1.6	2.8	3.4	9.6	6.8	7.0
206	trans-2-BUTENO	0.2735	0.7	1.3	0.6	0.8	1.6	1.2	8.0	5.6	5.3
5	n-BUTANO	0.2738	0.6	0.9	0.8	0.7	1.4	1.3	8.1	5.7	5.6
909	DIOXIDO DE CARBONO	0.2744	0.5	0.5	0.5	0.8	1.3	1.4	7.9	5.2	5.1
207	ISOBUTENO	0.2750	0.6	0.9	0.5	0.9	1.7	1.6	8.3	5.6	5.6
402	METILACETILENO	0.2759	0.5	0.9	1.2	0.8	1.6	1.9	8.2	5.3	5.2
3	PROPANO	0.2764	0.5	0.9	0.6	0.8	1.8	1.7	8.0	6.0	6.0
204	1-BUTENO	0.2771	0.5	0.8	0.8	0.8	1.6	1.4	7.7	5.5	5.3
201	ETILENO	0.2813	0.3	0.9	1.0	0.8	2.0	2.0	7.8	6.3	6.4
4	ISOBUTANO	0.2824	0.6	1.0	0.4	0.8	1.7	1.4	8.3	5.5	5.9
2	ETANO	0.2842	0.4	0.9	0.9	1.1	2.3	2.2	7.8	6.3	6.2
1	METANO	0.2884	0.3	1.3	0.6	0.8	2.5	2.0	8.2	7.3	7.3
202	PROPILENO	0.2892	0.5	0.6	0.3	0.7	1.6	1.1	7.4	6.2	5.8
1521	CLOROFÓRMIO	0.2932	0.6	1.1	2.3	0.6	1.4	1.3	7.1	5.7	5.1
1712	n-BUTILAMINA	0.2944	1.0	0.8	1.6	1.1	0.8	1.0	8.5	5.1	4.8
908	MONOXIDO DE CARBONO	0.2989	0.3	0.8	0.3	0.7	2.0	1.7	8.0	7.8	7.7
	MÉDIA GLOBAL		0.59	1.29	1.18	1.16	1.74	1.74	11.68	9.11	8.97

Observa-se que a equação KLC1 tem excelente desempenho na correlação da pressão de vapor, apresenta melhor predição do volume de vapor, mas mostra-se pior na predição do volume de líquido quando comparada às equações PR e AZN. A boa qualidade da pressão de vapor calculada via KLC1 é atribuída à flexibilidade que a expressão de  $\alpha_{KLC1}$  proporciona, enquanto que os maiores desvios na região de líquido estão associados, principalmente, ao maior valor do fator de compressibilidade crítico predito por KLC1 em relação à PR. Apesar da equação KLC1 não predizer muito bem os volumes de líquido, seu desempenho em tratar misturas em ELV não será prejudicado, já que a fugacidade é muito mais fortemente dependente da pressão de vapor do que do volume. (Twu et al. (1991)).

Embora a equação KLC1 seja, na maioria dos casos, superior à AZN em termos de pressão de vapor, cabe observar que as duas equações tem como base dados de pressão de vapor obtidos de correlações diferentes, ou seja, DIPPR (neste trabalho) e Wagner/Antoine/Frost-Kalkwarf (em Aznar (1995)). Assim é possível que AZN apresente melhor desempenho que KLC1 em determinadas faixas de temperatura para algumas substâncias.

A análise do desempenho da equação ABT em relação às outras EECs fica limitada à disponibilidade dos parâmetros críticos das substâncias que, no nosso caso, são cinco: água, dióxido de carbono, etileno, metano, argônio e nitrogênio. A Tabela IV-2 mostra os resultados obtidos com as EECs ABT, KLC1, PR e AZN, para os cinco compostos.

Tabela VI-2 Desvios Médios Percentuais preditos pelas EECs ABT, KLC1, PR e AZN.

nDIPPR	SUBSTÂNCIA	$Z_c$	desvio médio $P^{sat}$ (%)				desvio médio $V_{vap}$ (%)				desvio médio $V_{liq}$ (%)			
			ABT	KLC 1	PR	AZN	ABT	KLC 1	PR	AZN	ABT	KLC 1	PR	AZN
1921	ÁGUA	0.2333	2.2	0.2	2.3	1.1	2.8	1.8	4.1	1.5	1.4	24.5	25.1	24.9
909	DIÓXIDO DE CARBONO	0.2744	0.1	0.5	0.5	0.5	5.3	0.8	1.3	1.4	0.6	7.9	5.2	5.1
201	ETILENO	0.2813	0.2	0.3	0.9	1.0	2.5	0.8	2.0	2.0	0.7	7.8	6.3	6.4
1	METANO	0.2884	0.1	0.3	1.3	0.6	2.7	0.8	2.5	2.0	0.6	8.2	7.3	7.3
914	ARGÔNIO	0.2913	0.1	0.0	0.8	0.1	3.2	1.5	3.4	3.1	0.8	8.4	8.3	8.3
905	NITROGÊNIO	0.2917	0.2	0.1	1.4	1.0	2.8	1.5	4.1	4.1	0.7	9.5	8.4	8.3
MÉDIA GLOBAL (SEM ÁGUA)			0.14	0.24	0.98	0.64	3.3	1.08	2.66	2.52	0.68	8.36	7.1	7.08

Na Tabela VI-2 nota-se que a equação ABT apresenta uma predição da pressão de vapor igual, ou melhor, que a equação KLC1, à exceção da água. A predição do volume de vapor é comparável à PR e AZN, e desvios muito menores que quaisquer das outras EECs são observados no volume de líquido, pois dados de  $V^{liq}$  foram utilizados no ajuste de parâmetros. Além disso, há a informação experimental da isoterma crítica encerrada na equação ABT, indicando uma potencialidade de sua aplicação prática à região de fluidos densos. É interessante lembrar também que um dos parâmetros críticos da equação ABT dá diretamente o valor experimental de  $Z_c$ , permitindo um cálculo mais correto da curva de líquido saturado.

## **VI.2 Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor**

Foi realizado um estudo comparativo das equações KLC1, AZN e PR na representação do ELV envolvendo compostos apolares e polares em ampla faixa de temperatura e pressão. Foram considerados principalmente misturas binárias pela abundância de dados na literatura. No entanto, também foram realizados cálculos de misturas ternárias, envolvendo apenas parâmetros binários.

Os resultados do estudo são dados no Apêndice B. A seguir, são apresentados, de forma condensada, os valores dos desvios entre as variáveis experimentais e preditas para várias classes de substâncias conforme a polaridade e faixa de pressão.

### **VI.2.1 Misturas Binárias**

#### **VI.2.1.1 BAIXAS PRESSÕES**

A Tabela VI-3 indica os desvios obtidos com as EECs KLC1 e AZN e o modelo de  $\gamma$  UNIQUAC a baixas pressões em cálculos de Bolha-T e Bolha-P. As equações apresentam resultados praticamente equivalentes, sendo que KLC1 é ligeiramente melhor que as demais, resultado este já esperado, uma vez que KLC1 fornece melhores dados de pressão de vapor. Verifica-se também que sistemas contendo compostos apolares são melhor representados que aqueles contendo compostos polares, como não poderia deixar de ser.

Tabela VI-3 Desempenho Global de KLC1, AZN e UNIQUAC à baixas pressões

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
NÃO POLAR NÃO POLAR	102	KLC1	0.00065	0.20	0.0026
		AZN	0.00069	0.14	0.003
		UNIQUAC	0.004	0.23	0.0064
NÃO POLAR FRACAMENTE POLAR	216	KLC1	0.00927	0.81	0.0065
		AZN	0.00998	0.83	0.0065
		UNIQUAC	0.0132	1.03	0.0062
NÃO POLAR FORTEMENTE POLAR	181	KLC1	0.00567	0.50	0.0111
		AZN	0.00697	0.72	0.0132
		UNIQUAC	0.0065	0.44	0.0068
FRACAMENTE POLAR FORTEMENTE POLAR	156	KLC1	0.00263	0.26	0.0034
		AZN	0.00242	0.22	0.0037
		UNIQUAC	0.0048	0.27	0.006
FORTEMENTE POLAR FORTEMENTE POLAR	105	KLC1	0.00205	0.16	0.0042
		AZN	0.00247	0.23	0.0046
		UNIQUAC	0.0081	0.15	0.0081
AQUOSOS	77	KLC1	0.01221	0.27	0.008
		AZN	0.01268	0.27	0.008
		UNIQUAC	0.0013	0.44	0.0104
MÉDIA GLOBAL BAIXA PRESSÃO	837	KLC1	0.00541	0.37	0.006
		AZN	0.00587	0.4	0.0065
		UNIQUAC	0.0063	0.43	0.0073

Para ilustrar, nas Figuras VI-1a, VI-1b e VI-1c, tem-se os resultados gráficos obtidos para três sistemas Heptano / Etilbenzeno (sistema 414), Etanol / Trietilamina (sistema 20) e Benzeno / Etanol (sistema 17).

A Figura VI-1a ilustra o caso típico de um sistema “bem comportado” contendo apenas compostos apolares. Por “bem comportado” entenda-se: sem azeótropo, não próximo ao equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), e sem componentes supercríticos. Observa-se, nestes casos, que mesmo os sistemas contendo compostos fortemente polares são muito bem representados pelas equações KLC1 e AZN.



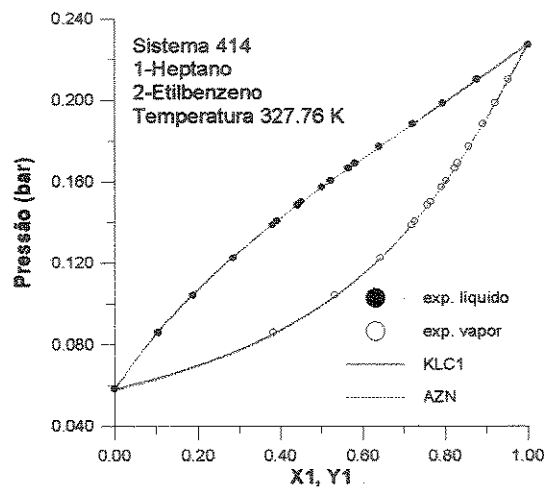


Figura VI-1a Diagrama P-x1-y1 para Sistema 414

Já a Figura VI-1b evidencia os desvios ocasionados pela incorreta predição da pressão de vapor de componente puro. Como pode ser observado, é um caso típico em que não há valores de  $k_{ij}$ s que possam otimizar o desempenho das EECs em toda a faixa de concentração. Neste caso, como é evidente, os dados de  $P^{SAT}$  de AZN do etanol usados na correlação eram os “corretos”, compatíveis com o conjunto de dados, que com certeza não são aqueles do banco DIPPR usados neste trabalho.

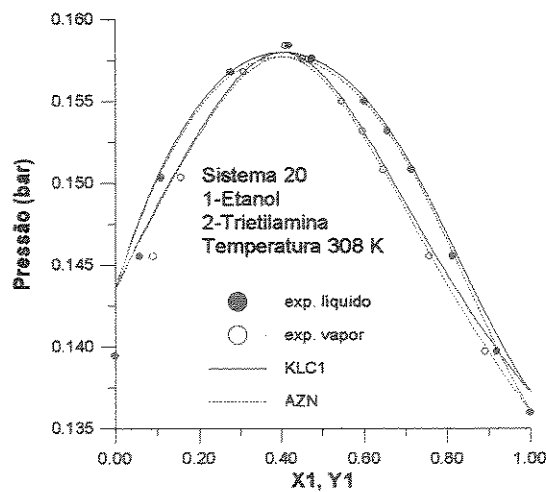


Figura VI-1b Diagrama P-x1-y1 para Sistema 20

O último sistema, Figura VI-1c, representa bem o caso em que os sistemas se encontram próximos ao ELLV. Note que, apesar de o termo KLC representar melhor as forças repulsivas, que são predominantes nos líquidos, a equação KLC1 é incapaz de prever corretamente o equilíbrio.

Este resultado reforça a idéia de que o termo repulsivo mais realista não é condição necessária para se obter boas predições de ELV em condições mais severas. O mau resultado é, obviamente, devido às deficiências do modelo das esferas rígidas, muito simples para representar a situação de proximidade da instabilidade da fase líquida.

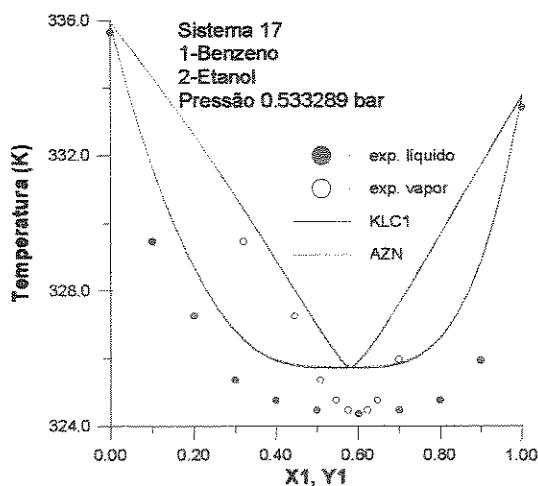


Figura VI-1c Diagrama T-x1-y1 para Sistema 17

#### VI.2.1.2 ALTAS PRESSÕES (EM CONDIÇÕES SUBCRÍTICAS)

A Tabela VI-4a indica o desempenho a altas pressões, porém em condições subcríticas, das equações KLC1 e AZN. Novamente os sistemas contendo substâncias polares apresentam desvios maiores do que aqueles contendo apolares. Como no caso anterior, em condições subcríticas, KLC1 se mostra ligeiramente superior a AZN.

Para evidenciar as possibilidades de aplicação da equação ABT, apresentamos ainda a Tabela VI-4b, com a qual podemos concluir que a equação é promissora, uma vez que é capaz de prever tão bem quanto, senão melhor que, as outras EECs o ELV a pressões elevadas.

Tabela VI-4a Desempenho Global de KLC1 e AZN a altas pressões (subcríticos)

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
SISTEMAS CONTENDO SUBSTÂNCIAS NÃO POLARES E FRACAMENTE POLARES	990	KLC1	0.17133	1.20	0.0039
		AZN	0.17207	1.16	0.0038
SISTEMAS CONTENDO SUBSTÂNCIAS FORTEMENTE POLARES	121	KLC1	0.33967	5.56	0.0112
		AZN	0.35663	5.57	0.0113
MÉDIA GLOBAL ALTA PRESSÃO (SUBCRÍTICOS)	1111	KLC1	0.2555	3.38	0.0076
		AZN	0.26435	3.37	0.0076

Tabela VI-4b Desempenho Global de KLC1, AZN e ABT a altas pressões (subcríticos)

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
MÉDIA GLOBAL ALTA PRESSÃO (SUBCRÍTICOS)	94	KLC1	0.06152		0.0033
		AZN	0.05923		0.0034
		ABT	0.05295		0.004

Nas Figuras VI-2a, VI-2b e VI-2c, temos os resultados gráficos obtidos para três sistemas Nitrogênio / Metano (sistema 504), Eteno / Dióxido de Carbono (sistema 539) e Pentano / Heptano (sistema 598).

A Figura VI-2a ilustra os bons resultados obtidos com as três equações quando os sistemas são “bem comportados”, para os quais as três equações têm o desempenho equivalente.

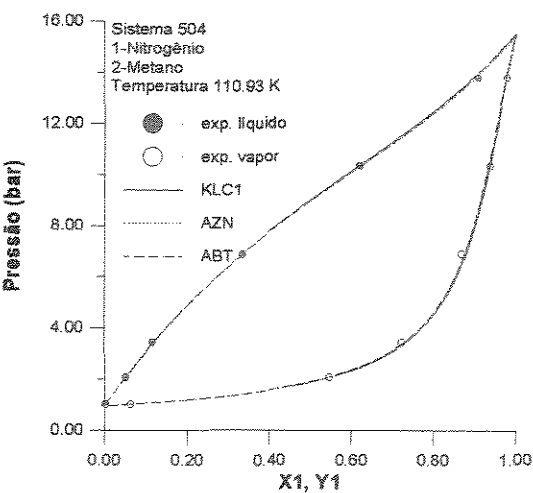


Figura VI-2a Diagrama P-x1-y1 para Sistema 504

Já a Figura VI-2b evidencia que não só KLC1 e AZN são capazes de prever azeótropos a altas pressões, mas também ABT e de forma igualmente eficaz.

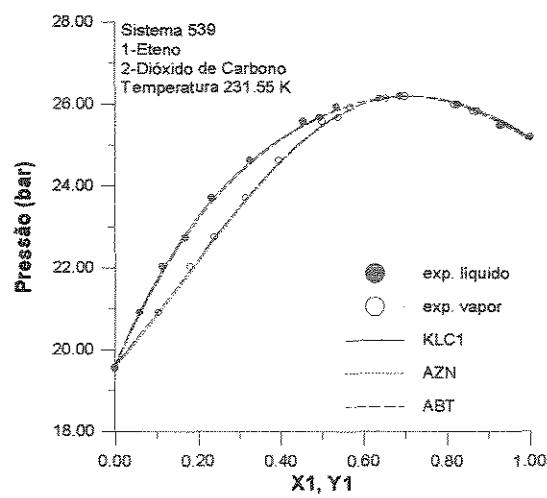


Figura VI-2b Diagrama P-x1-y1 para Sistema 539

E, por fim, a Figura VI-2c ilustra outro caso de sistemas bem comportados, porém, desta vez, na forma de diagrama T-x1-y1.

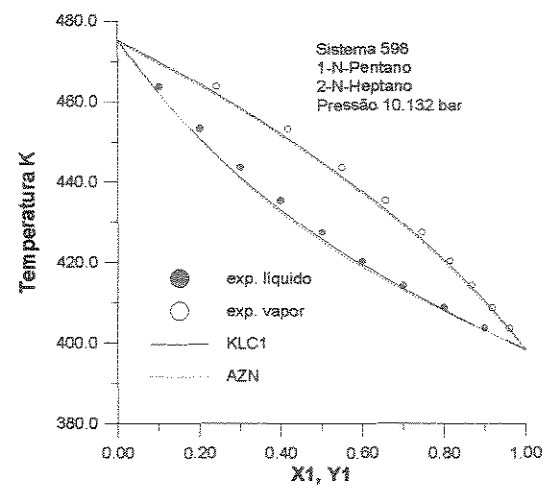


Figura VI-2c Diagrama T-x1-y1 para Sistema 598

VI.2.1.3 ALTAS PRESSÕES (EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS)

A Tabela VI-5a mostra o resultado do desempenho global obtido com as equações KLC1 e AZN para sistemas à altas pressões em condições supercríticas. Nota-se que a equação AZN, que é uma modificação da equação de PR, apresenta melhor resultado, provavelmente devido à predição das isotermas críticas e supercríticas por parte desta equação frente à equação KLC1, como já discutido no Capítulo IV.

Tabela VI-5a Desempenho Global de KLC1 e AZN a altas pressões (supercríticos)

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
MÉDIA GLOBAL	360	KLC1	1.83251	2.20	0.0122
ALTA PRESSÃO (SUPERCRÍTICOS)		AZN	0.96927	1.35	0.0089

Já a Tabela VI-5b apresenta o desempenho da equação ABT. Observa-se, novamente, que ABT e as demais apresentam desvios maiores, o que é de se esperar, tendo em vista as limitações das equações na região de fluido.

Tabela VI-5b Desempenho Global de KLC1, AZN e ABT a altas pressões (supercríticos)

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
MÉDIA GLOBAL	76	KLC1	2.21809		0.0078
ALTA PRESSÃO (SUPERCRÍTICOS)		AZN	0.64729		0.0097
		ABT	0.59012		0.0179

Nas Figuras VI-3a, VI-3b e VI-3c, temos os resultados gráficos obtidos para três sistemas: n-Propano / Etanol (sistema 755), Dióxido de Carbono / Tolueno (sistema 716) e Argônio / Metano (sistema 799).

A Figura VI-3a ilustra desvios típicos que ocorrem na curva  $P-x_1$ , para alguns sistemas que se encontram próximos à região crítica, possivelmente devido à má representação das isotermas do n-propano.

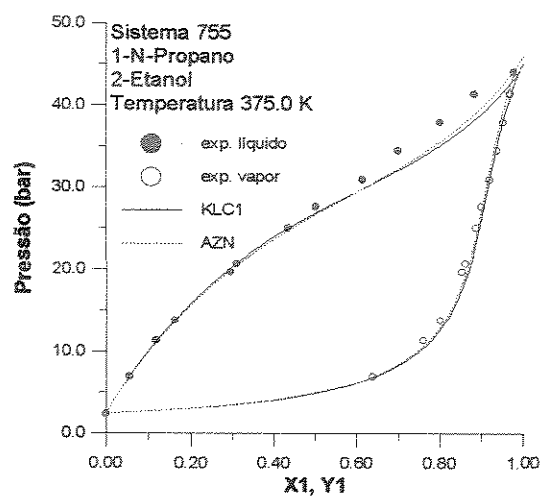


Figura VI-3a Diagrama P-x1-y1 para Sistema 755

Já a Figura VI-3b ilustra o fato de que, para a maioria dos sistemas supercríticos, KLC1 se mostra inferior a AZN em virtude de uma pior representação das isotermas na região de alta densidade.

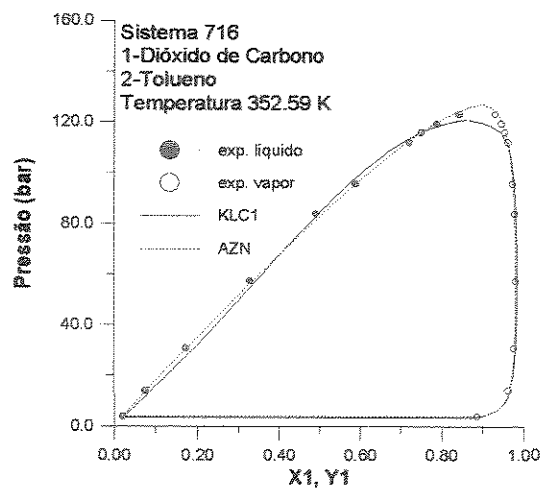


Figura VI-3b Diagrama P-x1-y1 para Sistema 716

O terceiro sistema, Figura VI-3c, vem novamente indicar que a equação ABT, assim como as equações KLC1 e AZN, prediz também o equilíbrio de sistemas contendo compostos supercríticos. A Figura VI-3c também indica outra situação observada em sistemas supercríticos: a não convergência das EECs perto do ponto crítico.

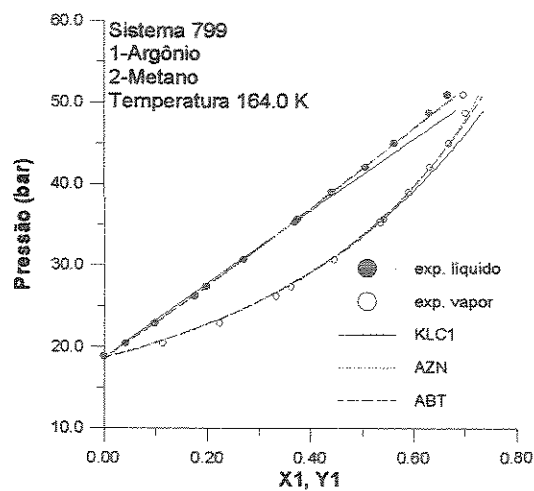


Figura VI-3c Diagrama P-x1-y1 para Sistema 759

VI.2.2 MISTURAS TERNÁRIAS

O resumo dos resultados obtidos com misturas ternárias a baixas pressões é apresentado na Tabela VI-6. Como pode ser observado o modelo UNIQUAC é mais adequado, neste caso, talvez porque seja um modelo desenvolvido especialmente para a fase líquida. As predições pelas EECs, por outro lado, utilizam também parâmetros binários que, no entanto, têm a seu cargo corrigir as deficiências tanto da fase vapor como da fase líquida.

Tabela VI-6 Desempenho Global de KLC1, AZN e UNIQUAC

	nPtos	EEC	$\Delta P(\text{bar})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta y$
MÉDIA GLOBAL	224	KLC1	0.03404	0.98	0.0159
		AZN	0.03356	0.93	0.0158
		UNIQUAC	0.0265	0.68	0.01012

## Capítulo VII

### *Conclusões e Sugestões*



## VII. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### VII.1 *Conclusões.*

Do exposto neste trabalho, conclui-se que:

O termo repulsivo de KLC, apesar de representar melhor o comportamento de esferas rígidas, na realidade diminui a flexibilidade das EECs em correlacionar dados P-V-T. O termo repulsivo de vdW oferece possibilidades mais favoráveis de gerar EECs, como a equação ABT, mais apropriadas para predizer o comportamento na região de fluidos densos;

Nenhuma EEC é capaz de representar corretamente as isothermas críticas das substâncias puras, confirmando as observações de Abbott (em Chao e Robinson (1979)) e de Michels e Meijer (1983). Consequentemente, a predição de dados P-V-T de substâncias puras na região de saturação próxima ao ponto crítico fica prejudicada, e o uso de parâmetros de interação binários ( $k_{ij}$ s) no cálculo de misturas em ELV próximo a região crítica é inevitável. É também razoável supor que uma melhor representação das isothermas por EECs poderá melhorar o desempenho na predição de ELV envolvendo compostos apolares e polares;

A equação KLC1 com a expressão do parâmetro  $\alpha$  dada pela equação V-2a correlaciona muito bem dados de pressão de vapor de componentes puros apolares e polares de forma superior à AZN. Todavia, na predição de volumes de líquido, AZN é superior à KLC1, como reflexo da melhor representação da isoterma crítica. Em cálculos de ELV de sistemas binários a equação KLC1 tem melhor desempenho que AZN em temperaturas subcríticas e UNIQUAC a baixas pressões em virtude da excelente correlação de pressão de vapor. Contudo, o modelo UNIQUAC tem melhor desempenho que KLC1 e AZN em sistemas ternários a baixas pressões, possivelmente porque o modelo

UNQUAC usa parâmetros binários apenas para tratar a fase líquida, enquanto que as EECs empregam os parâmetros binários para tratar ambas as fases. Por outro lado, no cálculo de ELV envolvendo componentes supercríticos, a equação KLC1 se mostra inferior à AZN, também em função do resultado da representação das isothermas críticas;

A equação ABT apresenta boas perspectivas para o uso em cálculos de ELV em altas densidades, se os cinco parâmetros críticos da equação forem ajustados a dados de isothermas críticas na faixa em que  $\rho \geq \rho_c$ . A falta de dados de isothermas críticas experimentais de um maior número de substâncias impede, até o presente, uma investigação mais aprofundada da equação.

## **VII.2 Sugestões para futuros trabalhos.**

Como futuros trabalhos envolvendo EECs, sugere-se:

A compilação de um banco de dados de isothermas críticas, pressão de vapor e volume de líquido e vapor saturados para uso em desenvolvimentos de equações de estado;

O desenvolvimento de parâmetros específicos de EECs para os gases leves de interesse industrial, como nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, válidos para a região crítica através de estudos de isothermas próximas à região super crítica;

E o aprofundamento das implicações da abordagem de Kahl usando equações de estado não cúbicas, que representem bem as isothermas próximas à região crítica.

# Apêndice A

Tabela A-1 Constantes ajustadas para a EEC KLC1.

número DIPPR	FORMULA SIMPLIF.	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$T_C$ (K)	$P_C$ (bar)	$\omega$	$T_{MIN}$ (K)	$T_{MAX}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta E_{vap}(\%)$	$\Delta E_{ref}(\%)$
914	Ar	ARGÔNIO	0.030901	5.378182	-0.045358	150.86	48.9805	0.000000	83.78	150.86	0.02	1.38	9.15
1961	BCl3	TRICLORETO DE BORO	0.017687	9.275584	0.230651	451.95	38.706	0.151336	202.6517	451.95	0.15	0.98	16.84
1942	BF3	TRIFLUORETO DE BORO	0.052545	12.431580	0.394638	260.90	49.852	0.429658	144.78	260.9	0.52	1.73	8.76
922	Br2	BROMO	0.046395	6.537050	0.138609	584.15	103	0.128997	265.85	584.15	0.09	1.05	14.59
1906	BrH	BROMETO DE HIDROGÊNIO	0.011308	7.571054	0.166200	363.15	85.5183	0.069265	185.15	363.15	0.05	9.46	9.78
2688	CBr2F2	DIBROMODIFLUOROMETANO	0.079402	4.940359	0.144438	478.00	53.3	0.200291	208.3604	478	0.47	1.28	18.84
2686	CBBrF2	BROMOCLORODIFLUOROMETANO	0.064652	4.277370	0.172367	426.15	42.5362	0.187000	189.6583	426.15	0.09	0.97	8.86
2687	CBF3	BROMOTRIFLUOROMETANO	0.066862	3.766363	0.161789	340.15	39.7194	0.172705	151.0981	340.15	0.14	0.98	9.21
1601	CCl2F2	DICLORODIFLUOROMETANO	0.060495	4.183190	0.175422	384.95	41.25	0.179718	171.4516	384.95	0.09	1.33	9.15
1894	CCl2O	FOSGÊNIO	0.059077	4.988649	0.189733	455.00	56.742	0.201309	200.6881	455	0.13	1.01	10.18
1602	CCl3F	TRICLOROFLUOROMETANO	0.057017	4.810301	0.185312	471.20	44.08	0.189365	209.8835	471.2	0.07	0.76	9.06
1501	CCl4	TETRACLOROETO DE CARBONO	0.048029	5.472088	0.204165	556.35	45.6	0.192552	250.33	556.35	0.15	1.60	8.71
1511	CH2Cl2	DICLOROMETANO	0.032892	10.861934	0.234081	510.00	60.8	0.198622	226.1182	510	0.32	1.52	7.48
1614	CH2F2	DIFLUOROMETANO	0.077813	4.775582	0.220827	351.60	58.3024	0.276338	160.0839	351.6	0.02	2.16	14.21
1001	CH2O	FORMALDEÍDO	0.113380	4.048094	0.161552	408.00	65.9	0.281846	182.4107	408	0.03	0.94	33.68
1251	CH2O2	ACIDO FORMICO	0.097065	4.255506	0.232340	588.00	58.1	0.317268	493.8423	588	0.01	22.07	120.92
1641	CH3Br	BROMETO DE METILA	0.075384	6.046878	0.131638	467.00	80	0.192186	196.6693	467	0.06	1.30	14.98
1502	CH3Cl	CLOROETO DE METILA	0.058949	4.382615	0.150215	416.25	66.8	0.153068	176.8777	416.25	0.09	1.23	7.81
1613	CH3F	FLUORETO DE METILA	0.063799	6.623179	0.166255	317.70	58.7685	0.203714	138.5062	317.7	0.77	2.37	13.12
1681	CH3I	IODIDE DE METILA	0.067214	7.571289	0.144972	528.00	73.7	0.192721	223.6597	528	0.39	1.28	11.28
1760	CH3NO2	NITROMETANO	0.111609	4.866828	0.207759	588.15	63.1255	0.347673	271.2877	588.15	0.04	101.54	25.19
1	CH4	METANO	0.044519	4.337400	0.036764	190.58	46.04	0.010767	90.67	190.58	0.09	1.28	10.04
1101	CH4O	METANOL	0.259616	2.756471	0.198777	512.64	80.97	0.563991	253.5347	512.64	0.06	1.64	20.11
1801	CH4S	METIL MERCAPTANA	0.018909	33.315251	0.222318	469.95	72.346	0.146027	202.5276	469.95	0.71	1.54	8.55
1701	CH5N	METILAMINE	0.220277	1.457240	0.154229	430.05	74.6	0.281417	196.348	430.05	0.19	1.84	8.49
1696	CHCl2F	DICLOROFLUOROMETANO	0.137516	2.152408	0.127745	451.58	51.8379	0.206868	200.8551	451.58	0.35	1.30	8.77
1521	CHCl3	CLOROFÓRMIO	0.048063	7.032422	0.222633	536.40	54.72	0.221902	240.3364	536.4	0.50	0.89	8.76
1604	CHClF2	CLORODIFLUOROMETANO	0.041232	8.036069	0.235202	369.30	49.71	0.219184	166.7517	369.3	0.47	0.91	7.73
1615	CHF3	TRIFLUOROMETANO	0.064073	5.800290	0.234064	298.89	48.3624	0.267237	137.2681	298.89	0.07	1.01	7.71
1771	CHN	CIANETO DE HIDROGÊNIO	0.110717	6.701093	0.240404	456.65	53.9	0.409913	324.0366	456.65	0.13	5.59	68.95
908	CO	MONÓXIDO DE CARBONO	0.030083	5.455496	0.101722	132.92	34.99	0.048162	68.15	132.92	0.06	1.30	9.73
909	CO2	DÍOXIDO DE CARBONO	0.029634	7.122480	0.272360	304.21	73.83	0.223621	216.58	304.21	0.02	1.76	7.42
1893	COS	SULFETO DE CARBONILA	0.038172	5.755170	0.130524	378.80	63.49	0.097012	156.7666	378.8	0.12	0.91	9.91
1938	CS2	DISULFETO DE CARBONO	0.124568	2.241084	0.045251	552.00	79	0.110697	224.1502	552	0.35	0.89	11.08
1611	C2Br2F4	1,2-DIBROMOTETRAFLUOROETANO	0.123374	2.506691	0.171987	487.80	33.93	0.250356	227.582	487.8	0.45	1.65	9.02
1609	C2Cl2F4	1,2-DICLOROTETRAFLUOROETANO	0.043144	7.024153	0.265049	418.85	32.6266	0.251999	197.3424	418.85	0.06	1.57	9.01
2655	C2Cl3F3	1,1,2-TRICLOTRIFLUOROETANO	0.079742	3.287403	0.225076	487.25	34.1465	0.255151	236.75	487.25	0.23	0.93	8.75
1542	C2Cl4	TETRACLOROETILENO	0.525006	0.736522	0.000000	620.00	44.9	0.213767	282.1224	620	0.47	0.83	9.72
2656	C2Cl4F2	1,1,2,2-TETRACLORODIFLUOROETANO	0.070347	3.235766	0.266509	551.00	33.4	0.278379	299.15	551	0.32	1.44	8.32
2692	C2ClF5	CLOROPENTAFLUOROETANO	0.097774	3.101157	0.192887	353.15	31.5729	0.250905	173.71	353.15	0.35	1.78	9.71
1630	C2F4	TETRAFLUROETILENO	0.058411	4.293705	0.223793	306.45	39.4357	0.226176	142	306.45	0.12	8.27	8.36
2693	C2F6	HEXAFLUROETANO	0.461717	0.940230	-0.000000	292.80	29.7895	0.245174	173.1	292.8	0.19	1.20	7.76
401	C2H2	ACETILENO	0.030249	10.090976	0.232238	308.32	61.39	0.187300	192.4	308.32	0.12	2.69	7.49
1580	C2H2Cl2	cis-1,2-DICLOROETILENO	0.072005	6.082252	0.208322	527.00	51.9	0.263737	238.95	527	0.10	1.03	7.42
1581	C2H2Cl2	trans-1,2-DICLOROETILENO	0.064837	9.900865	0.209739	508.00	51.9	0.263715	229.7455	508	0.55	1.24	7.09
1529	C2H2Cl4	1,1,2,2-TETRACLOROETANO	0.020075	18.455965	0.327755	645.00	40.9	0.259203	305.8004	645	0.49	2.14	9.60
1629	C2H2F2	1,1-DIFLUOROETILENO	0.069142	3.197070	0.136349	302.80	44.583	0.139038	131.2484	302.8	0.42	1.35	6.20
1100	C2H2O	CETENO	0.422700	0.678280	-0.000372	370.00	58.1	0.125656	158.2229	370	0.95	1.01	9.02
1504	C2H3Cl	CLOROETO DE VINILA	0.005596	27.803777	0.213102	432.00	56.7	0.100107	186.0831	432	0.82	1.57	9.10
1524	C2H3Cl3	1,1,2-TRICLOROETANO	0.274646	1.358213	0.088747	602.00	44.8	0.259768	278.3015	602	0.54	1.67	8.02
1527	C2H3Cl3	1,1,1-TRICLOROETANO	0.042657	6.693305	0.233137	545.00	42.9618	0.215716	247.8584	545	0.04	1.50	8.28

Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	T <sub>C</sub> (K)	P <sub>C</sub> (bar)	ω	T <sub>MIN</sub> (K)	T <sub>MAX</sub> (K)	ΔP(%)	ΔL <sub>sup</sub> (%)	ΔL <sub>inf</sub> (%)
2695	C2H3ClF2	1-CLORO-1,1-DIFLUOROETANO	0.253823	1.989120	0.000000	410.20	41.2393	0.236788	182.9564	410.2	0.37	2.29	7.05
1851	C2H3ClO	CLORETO DE ACETILA	0.089147	7.868267	0.216762	508.00	57.4	0.334018	233.7852	508	0.44	1.17	7.73
2696	C2H3F	FLUORETO DE VINILA	0.112438	4.885942	0.054890	327.80	52.385	0.188928	138.1976	327.8	0.20	2.22	8.25
1619	C2H3F3	1,1,1-TRIFLUOROETANO	0.111534	2.821254	0.179303	346.25	37.5814	0.252937	161.82	346.25	0.10	1.22	10.89
1772	C2H3N	ACETONITRILA	0.181331	3.121967	0.115233	543.50	48.332	0.338174	344.2208	543.5	0.04	12.39	63.90
2793	C2H3NO	METIL ISOCIANETO	0.045716	5.014216	0.195462	505.00	51.9	0.174537	256.15	505	0.26	1.07	27.89
201	C2H4	ETILENO	0.045241	4.550570	0.111681	282.34	50.4	0.086452	117.4879	282.34	0.04	1.07	9.72
1673	C2H4Br2	1,2-DIBROMOETANO	0.359641	1.126234	0.000000	650.15	54.769	0.206724	287.7093	650.15	0.61	0.86	8.15
1522	C2H4Cl2	1,1-DICLOROETANO	0.068375	5.060661	0.209418	523.00	50.7	0.244612	236.6559	523	0.07	1.25	8.81
1523	C2H4Cl2	1,2-DICLOROETANO	0.083026	5.123017	0.215146	561.00	53.7023	0.287647	256.7816	561	0.53	1.68	7.82
1640	C2H4F2	1,1-DIFLUOROETANO	0.098926	3.653071	0.184372	386.60	44.9883	0.262856	177.1351	386.6	0.18	1.43	9.91
1002	C2H4O	ACETALDEÍDO	0.080292	8.995514	0.194709	466.00	55.5	0.290734	210.7733	466	0.79	3.01	20.37
1441	C2H4O	ÓXIDO DE ETILENO	0.054131	14.774613	0.194491	469.15	71.9	0.220096	204.0816	469.15	0.38	1.20	7.72
1252	C2H4O2	ACÉTICO ÁCIDO	0.163549	4.094368	0.215178	592.71	57.86	0.460419	289.81	592.71	0.65	7.15	30.72
1301	C2H4O2	METIL FORMATO	0.084421	3.320778	0.216105	487.20	60	0.255551	221.1104	487.2	0.18	1.66	9.02
1645	C2H5Br	BROMOETANO	0.082390	6.873223	0.165897	503.80	62.3149	0.253300	221.8726	503.8	0.14	1.41	14.68
1503	C2H5Cl	CLORETO DE ETIL	0.093088	2.818581	0.151392	460.35	52.7	0.190636	202.9814	460.35	0.60	0.95	9.69
1617	C2H5F	FLUORETO DE ETIL	0.126253	2.924818	0.119899	375.31	50.2775	0.221958	166.49	375.31	0.37	1.21	10.12
1682	C2H5I	IODETO ETIL	0.080270	5.871220	0.152108	561.00	59.9	0.223942	244.738	561	0.03	1.00	12.77
1761	C2H5NO2	NITROETANO	0.101884	4.996339	0.247835	593.00	51.6	0.368067	280.7929	593	0.47	1.28	16.04
2	C2H6	ETANO	0.057829	3.929639	0.104473	305.42	48.8	0.098955	127.8797	305.42	0.14	1.20	9.84
1102	C2H6O	ETANOL	0.664588	1.371319	-0.000006	513.92	61.48	0.645245	266.7285	513.92	0.15	1.89	11.82
1401	C2H6O	DIMETIL ÉTER	0.081888	3.567900	0.163503	400.10	53.7	0.200221	176.4591	400.1	0.80	1.57	8.36
1201	C2H6O2	ETILENO GLICOL	0.372710	1.092852	0.251479	719.70	77	0.486830	359.4579	719.7	1.48	2.63	20.65
1802	C2H6S	ETIL MERCAPTANA	0.063329	4.546340	0.176617	499.15	54.9	0.192074	219.2438	499.15	0.08	1.00	8.55
1820	C2H6S	DIMETIL SULFIDE	0.045888	6.710969	0.203116	503.04	55.3	0.193387	221.8817	503.04	0.02	1.01	8.83
1702	C2H7N	DIMETILAMINE	0.033912	11.682114	0.328032	437.20	53.4	0.299885	205.6524	437.2	0.52	1.30	9.12
1704	C2H7N	ETILAMINE	0.101212	2.626633	0.235439	456.15	56.2	0.284788	211.7619	456.15	0.21	1.41	7.80
1723	C2H7NO	MONOETANOLAMINE	0.164617	6.729743	0.421357	638.00	68.7	0.796573	339.2359	638	0.40	3.29	8.62
1741	C2H8N2	ETILENODIAMINE	0.097069	6.830926	0.333161	593.00	62.9	0.478946	290.7589	593	0.22	3.05	7.57
1541	C2HCl3	TRICLOROETILENO	0.404988	1.007547	-0.000043	571.00	49.1	0.216620	256.5871	571	0.50	1.01	8.58
1590	C2HCl5	PENTACLOROETANO	0.040946	8.590370	0.260051	665.00	36.8	0.245490	310.0654	665	0.36	1.10	9.39
1870	C2HF3O2	TRIFLUOROACÉTICO ÁCIDO	0.149353	3.884834	0.306489	491.25	32.58	0.523798	282.1976	491.25	0.05	8.39	53.55
1799	C2N2	CYANOGEN	0.049107	6.506747	0.276991	400.15	59.7818	0.278499	245.25	400.15	0.09	1.80	7.88
2652	C3F8	OCTAFLUOROPROPANO	0.385166	1.491895	0.000000	345.05	26.8005	0.326379	166.6436	345.05	0.30	0.90	10.13
1774	C3H3N	ACRILAONITRILA	0.117632	5.518134	0.183511	535.00	44.8	0.349801	249.4983	535	0.02	1.01	34.53
301	C3H4	PROPADIENO	0.032621	20.323263	0.168661	393.15	50.9	0.131481	169.7571	393.15	1.60	3.10	7.40
402	C3H4	METILACETILAENO	0.048596	5.820815	0.222737	402.39	56.28	0.216117	179.8977	402.39	0.03	1.06	8.40
1034	C3H4O	ACROLEÍNO	0.105259	5.558207	0.184663	506.00	50	0.319832	232.4919	506	0.22	1.02	19.70
1277	C3H4O2	ACRILÁICO ÁCIDO	0.522359	1.582888	0.000000	615.00	56.6	0.538324	307.2495	615	0.55	6.76	10.93
1311	C3H4O2	VINILA FORMATE	0.722250	0.631643	-0.000000	498.00	50.2	0.284881	233.9571	498	0.73	1.10	7.80
1544	C3H5Cl	3-CLOROPROPENO	0.113719	2.150137	0.111761	514.15	47.1	0.153697	223.9949	514.15	0.38	1.17	9.26
1532	C3H5Cl3	1,2,3-TRICLOROPROPANO	0.092181	3.431702	0.246463	652.00	38.7	0.306334	310.2542	652	0.42	1.47	13.95
1773	C3H5N	PROPIONITRILA	0.105684	4.378532	0.210491	564.40	41.8472	0.324757	265.5124	564.4	0.06	14.67	41.43
101	C3H6	CYCLOPROPANO	0.047611	5.527644	0.146394	397.91	55.749	0.133890	169.1099	397.91	0.08	1.02	8.67
202	C3H6	PROPILAENO	0.067566	3.287852	0.137145	365.57	46.65	0.139817	158.0652	365.57	0.23	1.13	9.35
1526	C3H6Cl2	1,2-DICLOROPROPANO	0.076432	3.899077	0.216450	572.00	42.4	0.251336	263.5405	572	0.34	1.27	8.17
1003	C3H6O	n-PROPIONALDEÍDO	0.072797	3.307338	0.194470	509.10	46.6	0.207766	229.2169	509.1	0.45	2.13	21.56
1051	C3H6O	ACETONE	0.159458	2.549687	0.160783	508.20	47.01	0.306527	236.9203	508.2	0.06	1.95	15.55
1442	C3H6O	1,2-PROPILAENO ÓXIDO	0.064639	5.966381	0.232227	482.25	49.2	0.268304	221.1496	482.25	0.03	1.80	13.46

Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	T <sub>C</sub> (K)	P <sub>C</sub> (bar)	ω	T <sub>MIN</sub> (K)	T <sub>MAX</sub> (K)	ΔP(%)	ΔL <sub>sat</sub> (%)	ΔL <sub>liq</sub> (%)
1470	C3H6O	METIL VINILA ÉTER	0.113669	2.450642	0.182640	437.00	46.7	0.241564	199.9491	437	0.80	1.30	8.99
1253	C3H6O2	PROPIONICO ÁCIDO	0.675280	1.129762	-0.001237	604.00	45.3	0.535955	309.2169	604	0.84	6.74	28.54
1302	C3H6O2	ETIL FORMATE	0.122219	2.648545	0.198441	508.40	47.4	0.284736	236.5142	508.4	0.22	1.29	8.69
1312	C3H6O2	METIL ACETATE	0.075140	5.109742	0.275470	506.55	47.5	0.331255	239.978	506.55	0.63	1.93	8.28
1530	C3H7Cl	ISOPROPILA CLORETO	0.051980	16.390834	0.205232	489.00	45.4	0.223988	221.9093	489	2.33	3.15	8.26
1585	C3H7Cl	n-PROPILA CLORETO	0.061602	4.626565	0.214025	503.15	45.7989	0.227649	228.3884	503.15	0.10	1.23	7.98
3	C3H8	PROPANO	0.063379	3.969387	0.146584	369.82	42.49	0.153071	161.5881	369.82	0.21	1.09	9.21
1103	C3H8O	n-PROPANOL	0.974150	0.832575	-0.000000	536.78	51.75	0.621751	283.5588	536.78	0.37	1.21	10.44
1104	C3H8O	ISOPROPANOL	0.880099	0.994930	-0.000583	508.30	47.62	0.667714	271.616	508.3	0.84	1.32	11.06
1407	C3H8O	METIL ETIL ÉTER	0.052421	0.000618	0.368727	437.80	43.975	0.221924	210.6141	437.8	3.94	6.23	9.89
1211	C3H8O2	1,2-PROPILAENO GLYCOL	0.258661	7.136051	0.398754	626.00	61	1.106510	353.0667	626	0.13	0.79	9.49
1212	C3H8O2	1,3-PROPILAENO GLYCOL	0.151437	6.169448	0.420193	724.00	95	0.739899	375.0978	724	0.66	1.26	27.62
1231	C3H8O3	GLYCEROL	0.170174	12.576757	0.780453	723.00	40	1.033480	589.5676	723	0.66	2.31	82.90
1703	C3H9N	TRIMETILAMINE	0.046786	7.074941	0.211081	433.25	40.7	0.206243	195.885	433.25	0.29	1.04	8.10
1711	C3H9N	n-PROPILAAMINE	0.531069	0.757657	0.050723	496.95	47.4	0.279839	233.3402	496.95	1.05	2.34	8.71
1719	C3H9N	ISOPROPILAAMINE	0.051248	3.899920	0.293759	471.85	45.3936	0.278488	222.5243	471.85	0.11	1.05	9.01
1622	C4F10	DECAFLUOROBUTANO	0.095898	3.790806	0.288765	386.35	23.2338	0.371578	194.2102	386.35	0.34	1.39	8.97
2654	C4F8	OCTAFLUOROCYCLOBUTANO	0.061025	5.204926	0.327773	388.37	27.775	0.355659	232.96	388.37	0.14	1.37	7.94
4	C4H10	ISOBUTANO	0.050528	4.941273	0.190612	408.14	36.48	0.180771	183.6241	408.14	0.13	1.16	9.35
5	C4H10	n-BUTANO	0.068901	4.076517	0.178319	425.18	37.97	0.199275	191.7878	425.18	0.20	1.09	8.75
1105	C4H10O	n-BUTANOL	0.376765	1.113469	0.330226	563.05	44.23	0.593487	299.1741	563.05	0.84	1.27	10.18
1106	C4H10O	ISOBUTANOL	0.055221	2.849376	0.573394	547.78	43	0.584822	293.6749	547.78	0.16	1.82	10.82
1107	C4H10O	sec-BUTANOL	0.817757	0.603354	0.216677	536.05	41.79	0.572168	285.6002	536.05	0.28	0.88	9.34
1108	C4H10O	tert-BUTANOL	0.194934	1.113275	0.513791	506.21	39.73	0.611465	298.97	506.21	0.15	1.00	8.90
1402	C4H10O	DIETIL ÉTER	0.056536	5.377095	0.268516	466.70	36.4	0.281065	220.939	466.7	0.01	1.30	8.25
1411	C4H10O	METIL ISOPROPILA ÉTER	0.092564	3.316535	0.223457	464.50	38.8	0.279033	218.1567	464.5	0.40	1.24	10.71
1435	C4H10O2	1,2-DIMETHOXYETANO	0.275854	1.776400	0.100968	536.15	38.7061	0.346223	257.2014	536.15	0.05	1.07	9.12
1202	C4H10O3	DIETILENO GLYCOL	0.092775	5.245980	0.482475	744.60	46	0.621104	394.3844	744.6	0.68	2.88	17.99
1818	C4H10S	DIETIL SULFETO	0.061109	6.849668	0.260208	557.15	39.6181	0.293553	261.8756	557.15	0.41	1.26	7.97
1710	C4H11N	DIETILAMINA	0.381205	1.236931	0.044435	496.60	37.1	0.303733	235.9857	496.6	0.30	1.07	8.19
1712	C4H11N	n-BUTILAMINA	0.072610	4.266311	0.291107	531.90	42	0.329168	255.22	531.9	0.50	1.62	8.67
1714	C4H11N	ISOBUTILAMINA	0.071376	6.342488	0.301112	513.73	42.15	0.362734	247.8986	513.73	0.46	1.75	9.43
418	C4H4	VINIL ACETILENO	-0.000000	4.061174	0.244882	454.00	48.6	0.106852	199.8215	454	1.51	1.74	8.90
1478	C4H4O	FURANO	0.471686	0.794326	-0.000030	490.15	55.0195	0.199687	218.5714	490.15	0.06	0.83	8.54
1821	C4H4S	THIOFENO	0.035900	6.941448	0.227330	579.35	56.9	0.192846	257.0666	579.35	0.06	1.01	8.54
2720	C4H5N	VINIL ACETONITRILA	0.111125	4.415479	0.247611	584.00	38.8	0.378450	282.5836	584	0.42	1.26	35.07
302	C4H6	1,2-BUTADIENO	0.434038	0.771826	-0.000733	452.00	43.6	0.165877	200.4214	452	0.83	1.90	8.51
303	C4H6	1,3-BUTADIENO	0.057054	4.629933	0.187138	425.17	42.77	0.189465	189.9306	425.17	0.08	1.05	8.35
403	C4H6	ETIL ACETILENO	0.082049	3.628930	0.204606	443.20	49.5	0.246864	201.8784	443.2	0.03	1.56	10.97
404	C4H6	DIMETIL ACETILENO	0.114944	2.560651	0.170771	473.20	48.7	0.238542	240.91	473.2	0.08	1.31	8.23
1321	C4H6O2	ACETATO DE VINILA	0.320300	1.391593	0.115581	519.13	39.58	0.348357	251.301	519.13	0.38	1.06	11.18
1291	C4H6O3	ANIDRETO ACÉTICO	0.139320	3.075991	0.300132	606.00	40	0.453514	304.7261	606	0.23	1.08	13.75
1782	C4H7N	n-BUTIRONITRILA	0.077510	7.346777	0.286335	582.25	37.8955	0.371396	281.7713	582.25	0.40	1.23	27.56
102	C4H8	CYCLOBUTANO	0.073614	4.373674	0.150774	459.93	49.8491	0.186624	201.3182	459.93	0.09	1.12	11.01
204	C4H8	1-BUTENO	0.064946	4.179021	0.176680	419.95	40.43	0.190540	188.0057	419.95	0.13	1.22	8.58
205	C4H8	cis-2-BUTENO	0.063843	4.260544	0.191362	435.58	42.43	0.204776	196.1646	435.58	0.04	1.30	8.69
206	C4H8	trans-2-BUTENO	0.072438	4.627181	0.179903	428.63	41	0.217664	193.3328	428.63	0.16	1.10	8.51
207	C4H8	ISOBUTENO	0.056663	4.839051	0.190475	417.90	40	0.194273	187.8378	417.9	0.10	1.31	8.82
1005	C4H8O	n-BUTIRALDEÍDO	0.026227	12.720925	0.297721	537.10	40	0.245645	251.0855	537.1	0.31	1.16	15.70
1006	C4H8O	ISOBUTIRALDEÍDO	0.083009	4.414832	0.295500	507.00	41	0.362180	245.9517	507	0.39	1.28	7.99

Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta L_{vap}(\%)$	$\Delta L_{liq}(\%)$
1052	C4H8O	METIL ETIL CETONA	0.146227	2.709394	0.189617	535.50	41.5	0.323369	253.9145	535.5	0.21	1.85	9.57
1445	C4H8O	ETIL VINIL ÉTER	0.089209	3.236521	0.219780	475.15	40.7326	0.265810	221.4466	475.15	0.44	1.22	8.43
1479	C4H8O	TETRAHIDROFURANO	0.056551	5.296569	0.218189	540.15	51.8784	0.225173	243.0219	540.15	0.47	1.60	8.62
1256	C4H8O2	ÁCIDO n-BUTÍRICO	0.916003	0.844369	0.003786	624.00	39.5	0.589188	330.3054	624	0.86	6.66	22.87
1260	C4H8O2	ÁCIDO ISOBUTÍRICO	0.448289	1.766281	0.111915	609.15	40.53	0.618078	319.9995	609.15	0.10	6.86	15.15
1303	C4H8O2	FORMATO DE n-PROPILA	0.051526	5.441088	0.306256	538.00	40.2	0.308779	257.51	538	0.09	1.18	8.71
1313	C4H8O2	ACETATO DE ETILA	0.077214	4.759342	0.307256	523.30	38.8	0.366409	255.2872	523.3	0.58	1.45	8.47
1322	C4H8O2	PROPIONATO DE METILA	0.057387	6.282014	0.321908	530.60	40.04	0.346586	256.9954	530.6	0.40	1.50	8.40
1421	C4H8O2	1,4-DIOXANO	0.406836	1.223803	0.000000	587.00	52.081	0.280373	284.95	587	0.25	2.80	8.54
1535	C4H9Cl	CLORETO DE <i>tert</i> -BUTILA	0.060428	3.990600	0.193543	507.00	39	0.194387	247.75	507	0.34	1.01	9.35
1586	C4H9Cl	CLORETO DE n-BUTILA	0.067546	4.681271	0.243785	537.00	38.2	0.273951	251.8096	537	0.11	1.28	7.80
1587	C4H9Cl	CLORETO DE <i>sec</i> -BUTILA	0.119159	3.636878	0.170552	520.60	39	0.290925	242.0311	520.6	0.09	0.98	8.43
1766	C4H9N	PIRROLIDINA	0.039131	10.526427	0.290770	568.55	56.134	0.275262	263.0412	568.55	0.25	1.69	9.91
1765	C4H9NO	MORFOLINA	0.531887	1.049363	-0.000137	618.00	53.4	0.348477	293.2245	618	0.51	2.03	9.20
104	C5H10	CICLOPENTANO	0.049149	6.359290	0.200551	511.76	45.02	0.195884	228.2819	511.76	0.45	1.79	10.09
209	C5H10	1-PENTENO	0.061931	4.560816	0.216708	464.78	35.13	0.231150	214.7825	464.78	0.18	1.17	8.00
210	C5H10	<i>cis</i> -2-PENTENO	0.058116	5.080180	0.233989	475.20	36.4	0.245236	220.729	475.2	0.09	1.13	7.43
211	C5H10	<i>trans</i> -2-PENTENO	0.073972	4.112851	0.213831	474.20	36.6	0.248372	219.9254	474.2	0.11	1.12	8.63
212	C5H10	2-METIL-1-BUTENO	0.127900	2.007151	0.170650	465.00	34	0.228663	216.0946	465	0.29	1.04	8.42
213	C5H10	3-METIL-1-BUTENO	0.067286	4.913678	0.198435	450.37	35.1633	0.228600	206.6559	450.37	0.09	1.14	9.30
214	C5H10	2-METIL-2-BUTENO	0.079476	4.680623	0.219022	471.00	34	0.276670	221.1862	471	0.07	1.34	8.31
1007	C5H10O	VALERALDEÍDO	0.229963	1.134538	0.185000	568.30	35	0.276089	272.2482	568.3	0.10	1.08	18.60
1053	C5H10O	DIETIL CETONA	0.141731	2.943945	0.209665	560.95	37.3889	0.330192	270.4165	560.95	0.07	1.72	7.99
1060	C5H10O	2-PENTANONA	0.459840	1.245752	-0.000000	561.08	36.9431	0.345585	269.5099	561.08	0.73	1.58	7.75
1061	C5H10O	METIL ISOPROPILA CETONA	0.070132	13.019755	0.273636	553.00	38.5035	0.330039	266.2373	553	1.44	2.73	6.18
1304	C5H10O2	FORMATO DE n-BUTILA	0.542653	1.110676	-0.000003	559.00	35.1	0.384395	274.8217	559	0.72	0.96	8.85
1305	C5H10O2	FORMATO DE ISOBUTILA	0.478095	1.315951	-0.000255	551.35	38.8075	0.389588	268.3409	551.35	0.62	0.96	10.77
1314	C5H10O2	ACETATO DE n-PROPILA	0.068357	5.328031	0.339968	549.73	33.6	0.388902	273.4801	549.73	0.09	1.17	8.75
1323	C5H10O2	ETIL PROPIONATO	0.080988	4.568289	0.325488	546.00	33.62	0.394373	271.7474	546	0.24	1.21	8.52
1332	C5H10O2	METIL n-BUTIRATO	0.073505	5.181052	0.322108	554.50	34.7342	0.380691	273.8337	554.5	0.20	1.12	8.28
1745	C5H11N	PIPERIDINA	0.483336	0.889092	-0.000035	594.05	46.5082	0.242817	272.4045	594.05	0.26	3.92	8.92
7	C5H12	n-PENTANO	0.056775	5.045102	0.241892	469.65	33.69	0.249638	219.8991	469.65	0.22	1.19	8.41
1109	C5H12O	1-PENTANOL	0.068674	4.614283	0.524065	586.15	38.8	0.593760	313.4357	586.15	0.23	1.07	9.50
1111	C5H12O	2-METIL-2-BUTANOL	0.071248	0.020405	0.585257	545.15	38.8	0.483118	286.82	545.15	0.59	1.99	9.86
1112	C5H12O	2-METIL-1-BUTANOL	0.051879	12.011024	0.605386	565.00	38.8	0.678405	309.4084	565	0.39	1.22	9.34
1405	C5H12O	METIL <i>tert</i> -BUTIL ÉTER	0.071933	3.959929	0.239985	497.10	34.3	0.267430	234.2992	497.1	0.45	1.21	8.87
1415	C5H12O	ETIL <i>PROPIL</i> ÉTER	0.063683	10.404554	0.289384	500.23	33.7007	0.346156	242.4357	500.23	0.51	1.27	8.13
1426	C5H12O	METIL <i>sec</i> -BUTIL ÉTER	0.093222	3.398714	0.245186	498.00	34.1	0.306240	238.6806	498	0.42	1.52	8.82
1889	C5H4O2	FURFURAL	0.204501	2.893271	0.182674	657.00	55.1208	0.444236	318.1439	657	0.09	0.93	7.52
1791	C5H5N	PYRIDINA	0.065810	3.867823	0.226360	619.95	56.3367	0.238898	280.741	619.95	0.14	1.25	6.87
315	C5H6	CICLOPENTADIENO	0.199216	2.481148	-0.000000	507.00	51.5	0.202005	216.6175	507	0.55	1.04	9.39
304	C5H8	1,2-PENTADIENO	0.081562	0.679969	0.232780	500.00	38	0.154153	226.9863	500	0.82	1.02	10.95
306	C5H8	<i>trans</i> -1,3-PENTADIENO	0.000000	3.661001	0.250965	500.00	37.4	0.116159	224.0828	500	1.64	1.30	10.43
307	C5H8	1,4-PENTADIENO	0.000000	1.191449	0.229955	479.00	37.4	0.083652	212.2667	479	2.73	2.54	5.57
309	C5H8	ISOPRENO	0.336781	0.684443	0.081284	484.00	38.5003	0.158323	217.7446	484	0.34	0.81	8.90
311	C5H8	3-METIL-1,2-BUTADIENO	0.727311	0.469476	0.000000	490.00	38.3	0.187439	223.9808	490	0.30	1.27	8.01
405	C5H8	1-PENTINO	0.086155	4.935363	0.212336	481.20	41.7	0.289925	223.5927	481.2	0.07	1.03	8.94
1079	C5H8O	CICLOPENTANONA	0.064626	6.641998	0.242944	634.56	53.3	0.282538	291.0545	634.56	1.00	1.47	7.75
1342	C5H8O2	ACRILATO DE ETILA	0.546168	1.074784	0.000000	553.00	36.8	0.371797	270.5112	553	0.22	1.08	9.22
1864	C6F6	HEXAFLUOROBENZENO	0.080081	4.957221	0.322454	516.73	32.728	0.395322	278.25	516.73	0.28	1.49	8.63



Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$T_C$ (K)	$P_C$ (bar)	$\omega$	$T_{MIN}$ (K)	$T_{MAX}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta L_{sat}(\%)$	$\Delta L_{liq}(\%)$
270	C6H10	CICLOHEXENO	0.048828	5.976903	0.219433	560.40	43.5	0.214250	253.8358	560.4	0.04	2.52	8.54
310	C6H10	1,5-HEXADIENO	0.063942	4.137830	0.220758	507.00	33.5	0.232144	235.3821	507	0.47	1.21	8.71
1080	C6H10O	CICLOHEXANONA	0.077581	5.306026	0.242862	653.00	40	0.306441	307.7221	653	0.05	1.10	13.84
1786	C6H11N	HEXANONITRILA	0.460582	1.663847	-0.000008	622.05	29.2	0.474328	315.0388	622.05	0.06	6.56	24.97
105	C6H12	METILCICLOPENTANO	0.060620	4.575844	0.219255	532.79	37.8453	0.230201	245.1125	532.79	0.13	1.68	8.63
137	C6H12	CICLOHEXANO	0.046094	5.314552	0.225775	553.58	40.73	0.209609	293	553.58	0.14	1.90	8.33
216	C6H12	1-HEXENO	0.072071	4.395966	0.243676	504.03	31.4	0.280435	239.7218	504.03	0.11	1.05	7.69
217	C6H12	cis-2-HEXENO	0.485676	0.961248	0.000000	513.00	31.6	0.272185	243.45	513	0.21	1.08	8.50
218	C6H12	trans-2-HEXENO	0.078606	3.052632	0.239446	513.00	31.6	0.261253	243.5319	513	0.13	1.18	8.31
219	C6H12	cis-3-HEXENO	0.093269	3.202622	0.223894	509.00	31.7	0.278699	242.0789	509	0.08	1.14	8.09
220	C6H12	trans-3-HEXENO	0.122135	2.523884	0.204621	509.00	31.7	0.285358	242.941	509	0.12	0.99	7.84
224	C6H12	2-METIL-2-PENTENO	0.425258	0.818837	0.067521	514.00	31.6	0.244478	243.2491	514	0.08	1.19	8.83
225	C6H12	3-METIL-cis-2-PENTENO	0.209413	1.545465	0.133672	515.00	32.902	0.258474	242.8505	515	0.11	1.32	8.53
227	C6H12	4-METIL-cis-2-PENTENO	0.059602	4.136267	0.240601	499.00	32.2	0.244178	234.3627	499	0.13	1.32	8.61
228	C6H12	4-METIL-trans-2-PENTENO	0.066371	3.890650	0.240286	501.00	32.2	0.255237	236.278	501	0.13	1.21	8.55
230	C6H12	2,3-DIMETIL-1-BUTENO	0.083270	2.720507	0.208011	500.00	32.2	0.226929	233.2365	500	0.13	1.25	8.48
231	C6H12	3,3-DIMETIL-1-BUTENO	0.048653	6.236046	0.229403	480.00	32.9	0.225718	222.341	480	0.05	1.09	10.53
232	C6H12	2,3-DIMETIL-2-BUTENO	0.783923	0.499391	-0.000027	524.00	31.6	0.233283	247.6232	524	0.50	1.24	11.01
1054	C6H12O	METIL ISOBUTIL CETONA	0.068568	10.044096	0.315683	571.40	32.7	0.389202	282.124	571.4	0.41	1.27	6.98
1059	C6H12O	3-HEXANONA	0.092106	3.990312	0.295799	582.82	33.2	0.376436	287.8288	582.82	0.09	1.38	8.58
1151	C6H12O	CICLOHEXANOL	0.069116	-0.000674	0.502462	650.00	42.6	0.372617	330.4095	650	2.55	3.68	9.50
1315	C6H12O2	ACETATO DE n-BUTILA	0.086464	4.342291	0.331822	579.15	31.1	0.410061	291.0825	579.15	0.42	1.51	7.24
1324	C6H12O2	PROPIONATO DE n-PROPILA	0.669199	0.849507	0.000050	578.00	31.1	0.376185	287.6568	578	0.53	1.57	8.07
1333	C6H12O2	n-BUTIRATO DE ETILA	0.095365	6.186646	0.292527	571.00	30.6001	0.419008	284.1214	571	0.48	1.36	7.21
2321	C6H12O2	ACETATO DE tert-BUTILA	0.075740	4.361844	0.294412	545.00	31.7	0.343060	283.15	545	0.34	1.28	8.74
2337	C6H12O2	ISOBUTIRATO ETILA	0.222308	2.379233	0.180157	553.15	30.4	0.426365	277.0934	553.15	0.17	1.11	7.78
11	C6H14	n-HEXANO	0.060945	6.730041	0.269948	507.43	30.12	0.304586	244.088	507.43	0.24	1.03	7.81
12	C6H14	2-METILPENTANO	0.102459	3.124622	0.208440	497.50	30.1025	0.278137	236.6654	497.5	0.11	1.18	8.27
13	C6H14	3-METILPENTANO	0.055826	7.455577	0.254424	504.43	31.2402	0.277240	239.0856	504.43	0.09	0.89	8.06
14	C6H14	2,2-DIMETILBUTANO	0.060022	5.150867	0.217911	488.78	30.8058	0.233850	227.4895	488.78	0.08	1.29	9.08
15	C6H14	2,3-DIMETILBUTANO	0.060232	5.264003	0.229639	499.98	31.2677	0.247540	234.1261	499.98	0.21	1.13	8.45
1114	C6H14O	1-HEXANOL	0.048970	4.977421	0.553912	611.35	35.1	0.579108	328.367	611.35	0.75	1.40	9.79
1403	C6H14O	ETER DIISOPROPILICO	0.463715	1.211299	0.000000	500.05	28.8	0.338683	243.2649	500.05	0.76	1.04	8.96
1446	C6H14O	ETER DI-n-PROPILA	0.073908	6.321720	0.299916	530.60	30.28	0.368756	261.1054	530.6	0.36	1.19	8.51
1448	C6H14O	n-BUTIL ETIL ETHER	0.109750	3.407024	0.288334	531.00	29.9	0.389768	265.1797	531	0.42	1.25	8.27
1706	C6H15N	TRITILAMINA	0.101199	3.415642	0.238073	535.15	30.4	0.316193	258.5919	535.15	0.39	1.14	8.79
1707	C6H15N	DI-n-PROPILAMINA	0.163681	3.489015	0.230810	550.00	31.4	0.449684	275.851	550	0.44	1.91	8.99
1743	C6H15N	DIISOPROPILAMINA	0.070653	18.902541	0.311579	523.10	32	0.388315	260.7194	523.1	3.11	4.19	12.71
1572	C6H4Cl2	o-DICLOROBENZENO	0.167672	0.926557	0.208530	705.00	40.7	0.214215	326.9225	705	0.99	1.00	11.49
1573	C6H4Cl2	m-DICLOROBENZENO	0.666507	0.534706	0.017248	694.00	40.7	0.215834	319.8697	694	0.78	0.99	8.70
1574	C6H4Cl2	p-DICLOROBENZENO	0.085760	2.625573	0.214134	695.00	40.7	0.234279	326.14	695	0.29	1.15	8.19
1680	C6H5Br	BROMOBENZENO	0.044935	9.533026	0.253929	670.15	45.191	0.250575	307.8498	670.15	0.35	1.06	7.71
1571	C6H5Cl	MONOCLOROBENZENO	0.082843	3.607516	0.208106	632.35	45.191	0.249857	290.0394	632.35	0.43	1.26	8.39
1860	C6H5F	FLUOROBENZENO	0.093501	3.207852	0.194966	560.09	45.5051	0.247183	256.3471	560.09	0.45	1.26	8.56
1691	C6H5I	IODOBENZENO	0.080000	3.414290	0.213848	721.15	45.191	0.246574	331.2497	721.15	0.13	1.05	8.02
1886	C6H5NO2	NITROBENZENO	0.093866	12.856328	0.294523	719.00	44	0.447966	351.4348	719	0.34	1.19	7.05
501	C6H6	BENZENO	0.042788	6.084078	0.230028	562.16	48.98	0.210024	278.68	562.16	0.10	1.32	8.02
1181	C6H6O	FENOL	0.060193	12.914034	0.383983	694.25	61.3	0.443460	340.1983	694.25	0.20	1.23	11.64
1792	C6H7N	ANILINA	0.122006	3.079309	0.265848	699.00	53.1	0.377520	336.4017	699	0.33	0.85	8.64
1797	C6H7N	2-METILPIRIDINA	0.093854	2.835375	0.234422	621.00	43.8	0.278360	291.1647	621	0.14	1.35	8.47



Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	c <sub>0</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω	T <sub>MIN</sub> (K)	T <sub>MAX</sub> (K)	ΔP(%)	ΔL <sub>vap</sub> (%)	ΔL <sub>liq</sub> (%)
2799	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4-METILPIRIDINA	0.068435	5.683292	0.258413	646.15	46.6095	0.302104	302.2196	646.15	0.49	2.09	6.93
107	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	ETILCICLOPENTANO	0.064030	5.022839	0.245568	569.52	33.9774	0.271548	268.5247	569.52	0.10	2.10	8.40
108	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1,1-DIMETILCICLOPENTANO	0.068235	5.710474	0.228907	547.00	34.45	0.272354	256.3481	547	0.13	1.53	9.84
109	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	cis-1,2-DIMETILCICLOPENTANO	0.063793	5.223550	0.239080	563.15	34.4505	0.266243	265.2941	563.15	0.08	1.58	8.43
110	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	trans-1,2-DIMETILCICLOPENTANO	0.064995	5.482932	0.236997	553.15	34.4505	0.269784	259.6394	553.15	0.06	1.52	9.75
138	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	METILCICLOHEXANO	0.047056	6.346958	0.242081	572.19	34.7139	0.235031	265.7555	572.19	0.05	1.53	8.24
234	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	1-HEPTENO	0.079788	4.440100	0.272785	537.29	28.3	0.331019	262.6126	537.29	0.15	1.09	8.34
248	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	2,3,3-TRIMETIL-1-BUTENO	0.056307	4.707507	0.237567	531.00	31.4	0.240641	248.8982	531	0.12	1.13	9.60
1327	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	n-BUTIRATO DE n-PROPILA	0.121071	3.953603	0.299946	594.00	28	0.448442	302.3066	594	0.46	1.27	7.50
17	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-HEPTANO	0.075868	4.933733	0.292313	540.26	27.36	0.351118	266.8342	540.26	0.09	1.16	7.90
18	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2-METILHEXANO	0.084126	4.055684	0.267389	530.37	27.3375	0.328185	259.6514	530.37	0.11	0.98	8.40
19	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3-METILHEXANO	0.087872	3.848025	0.258043	535.25	28.138	0.321593	260.7752	535.25	0.23	1.00	9.36
20	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3-ETILPENTANO	0.077308	4.299669	0.261538	540.64	28.908	0.309372	261.614	540.64	0.36	1.18	7.89
21	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,2-DIMETILPENTANO	0.053929	7.013711	0.272239	520.50	27.7326	0.287884	250.0647	520.5	0.36	1.16	8.35
22	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,3-DIMETILPENTANO	0.117013	2.750212	0.209851	537.35	29.0803	0.292277	258.1722	537.35	0.51	1.07	9.18
23	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,4-DIMETILPENTANO	0.074149	4.339941	0.259972	519.79	27.3679	0.301849	251.7641	519.79	0.17	0.96	8.91
24	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	3,3-DIMETILPENTANO	0.089967	3.520009	0.210947	536.40	29.4552	0.267208	254.0733	536.4	0.22	1.20	8.42
25	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,2,3-TRIMETILBUTANO	0.068274	4.444504	0.223205	531.17	29.5362	0.250438	249.9236	531.17	0.17	1.21	9.12
1125	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	1-HEPTANOL	0.028100	32.392184	0.598989	631.90	31.5	0.587391	343.6541	631.9	0.90	1.64	7.79
1041	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	BENZALDEÍDO	0.589136	0.836887	-0.000000	695.00	46.5	0.305014	328.6725	695	0.20	0.91	8.49
1281	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	ÁCIDO BENZOICO	0.176819	2.506248	0.412831	751.00	44.7	0.603916	399.4276	522.4	1.70	1.48	1.41
502	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	TOLUENO	0.077618	3.879639	0.223427	591.80	41.06	0.262122	274.7581	591.8	0.14	1.24	8.07
1180	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	ALCOOL DE BENZILA	0.106253	10.059002	0.468378	677.00	45.5	0.690991	360.5403	677	0.21	1.07	8.25
1182	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	o-CRESOL	0.071730	6.129405	0.363486	697.55	50.0545	0.433455	344.933	697.55	0.22	1.88	10.15
1183	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	m-CRESOL	0.048118	8.495374	0.427646	705.85	45.6	0.449270	355.9563	705.85	0.14	0.97	9.39
1184	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-CRESOL	0.074538	9.898575	0.408502	704.65	51.5	0.513435	356.6095	704.65	0.36	1.92	11.89
1736	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	o-TOLUIDINA	0.075061	7.161286	0.355791	694.15	37.4903	0.442438	348.1982	694.15	0.22	1.22	19.97
1737	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	m-TOLUIDINA	0.188162	2.386517	0.222895	709.15	41.5433	0.412965	349.6725	709.15	0.30	1.15	9.73
1738	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	p-TOLUIDINA	0.161101	3.505903	0.258125	693.15	40	0.475974	347.1661	693.15	0.46	1.30	10.65
1795	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	N-METILANILINA	0.112382	7.481508	0.290501	701.55	51.9797	0.479892	343.0908	701.55	0.42	1.21	14.83
504	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	ETILBENZENO	0.080605	4.142403	0.249966	617.20	36.06	0.302604	293.8806	617.2	0.16	1.09	7.86
505	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-XILENO	0.083143	4.226123	0.250055	630.33	37.34	0.310448	300.1622	630.33	0.09	1.72	8.12
506	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-XILENO	0.102437	3.641638	0.237015	617.05	35.36	0.325855	296.1612	617.05	0.15	2.10	8.36
507	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	p-XILENO	0.096243	3.864354	0.240035	616.23	35.11	0.321495	295.3187	616.23	0.17	2.07	8.21
1462	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	FENOTOLA	0.075317	6.165160	0.342231	647.15	34.2479	0.418381	323.4148	647.15	0.46	1.23	7.71
1796	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	N,N-DIMETILANILINA	0.505109	1.264806	-0.000474	687.15	36.2744	0.403189	338.2385	687.15	0.57	0.90	8.86
114	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	n-PROPILOPENTANO	0.137860	1.803327	0.212249	603.00	30	0.271890	289.5124	603	0.11	1.55	8.83
116	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-METIL-1-ETILCICLOPENTANO	0.067873	7.718473	0.271647	582.00	30.2	0.329811	281.0247	582	0.37	1.42	7.44
140	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	ETILCICLOHEXANO	0.110274	2.015262	0.212154	609.15	30.3975	0.245490	288.7509	609.15	0.12	1.61	9.12
141	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1,1-DIMETILCICLOHEXANO	0.060447	3.530538	0.236975	591.15	29.3843	0.232569	278.3709	591.15	0.13	1.91	8.53
142	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	cis-1,2-DIMETILCICLOHEXANO	0.123291	1.739981	0.198383	606.15	29.3843	0.232443	286.5289	606.15	0.12	1.71	10.64
144	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	cis-1,3-DIMETILCICLOHEXANO	0.085634	2.447787	0.222382	591.15	29.3843	0.236572	279.4429	591.15	0.13	1.73	8.19
145	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	trans-1,3-DIMETILCICLOHEXANO	0.137237	1.573030	0.193952	598.00	29.3843	0.233460	283.0763	598	0.12	1.62	8.78
146	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	cis-1,4-DIMETILCICLOHEXANO	0.145851	1.520201	0.185716	598.15	29.3843	0.231140	282.7183	598.15	0.11	1.62	8.82
147	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	trans-1,4-DIMETILCICLOHEXANO	0.071653	3.083969	0.228599	590.15	29.3843	0.237028	278.3631	590.15	0.13	1.74	8.38
250	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1-OCTENO	0.095660	3.897443	0.290296	566.65	25.68	0.376405	283.6987	566.65	0.08	1.02	9.27
1360	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	ISOBUTIRATO DE ISOBUTILA	0.060161	5.133546	0.374383	602.00	26.1	0.402638	306.5776	602	0.51	1.38	7.61
27	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-OCTANO	0.095358	3.888585	0.307170	568.83	24.86	0.394142	287.6061	568.83	0.15	1.15	8.48
28	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2-METILHEPTANO	0.110039	3.428114	0.274501	559.64	24.8449	0.376850	280.6573	559.64	0.14	1.11	8.36

Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	Fórmula Simplif.	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$\omega$	$T_{MIN}$ (K)	$T_{MAX}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta L_{sat}(\%)$	$\Delta L_{liq}(\%)$
29	C8H18	3-METIL HEPTANO	0.105907	3.588282	0.273115	563.67	25.463	0.371631	281.5698	563.67	0.24	1.09	8.94
30	C8H18	4-METIL HEPTANO	0.087761	4.237005	0.295318	561.74	25.4224	0.371143	280.8641	561.74	0.19	1.09	7.89
31	C8H18	3-ETIL HEXANO	0.083220	4.497631	0.293104	565.40	26.1	0.362780	281.2276	565.4	0.20	1.07	9.06
32	C8H18	2,2-DIMETIL HEXANO	0.078770	4.345798	0.282740	549.80	25.3	0.337807	271.6005	549.8	0.15	1.20	8.16
33	C8H18	2,3-DIMETIL L HEXANO	0.085495	4.238613	0.278247	563.40	26.3	0.347204	278.3763	563.4	0.09	0.99	8.53
34	C8H18	2,4-DIMETIL HEXANO	0.083826	4.183087	0.279693	553.50	25.6	0.343599	273.7494	553.5	0.13	1.02	8.10
35	C8H18	2,5-DIMETIL HEXANO	0.080528	4.589876	0.292959	550.00	24.9	0.357589	273.8162	550	0.21	1.05	8.04
36	C8H18	3,3-DIMETIL HEXANO	0.077352	4.490641	0.267422	562.00	26.5	0.320234	274.5175	562	0.11	1.07	9.83
37	C8H18	3,4-DIMETIL HEXANO	0.082207	4.316647	0.275909	568.80	26.9	0.338129	279.6711	568.8	0.12	1.03	8.48
38	C8H18	2-METIL-3-ETIL PENTANO	0.081699	4.239138	0.270533	567.00	27	0.329418	277.8264	567	0.13	0.92	9.33
39	C8H18	3-METIL-3-ETIL PENTANO	0.081504	4.356863	0.246375	576.50	28.1	0.305027	278.2252	576.5	0.17	1.08	8.56
40	C8H18	2,2,3-TRIMETIL PENTANO	0.074262	4.367597	0.254773	563.50	27.297	0.297036	272.2509	563.5	0.15	1.11	9.43
41	C8H18	2,2,4-TRIMETIL PENTANO	0.081502	4.088665	0.249335	543.96	25.6758	0.303139	264.2522	543.96	0.17	1.04	8.54
42	C8H18	2,3,3-TRIMETIL PENTANO	0.083228	4.018746	0.235220	573.50	28.2	0.290300	275.201	573.5	0.16	1.10	8.98
43	C8H18	2,3,4-TRIMETIL PENTANO	0.093776	3.714960	0.243837	566.30	27.3	0.316137	275.3152	566.3	0.20	0.99	8.80
1121	C8H18O	2-ETIL-1-HEXANOL	0.080517	2.785668	0.506630	640.25	27.3	0.549021	347.8097	640.25	2.54	3.38	9.56
1132	C8H18O	1-OCTANOL	0.030104	31.649195	0.598089	652.50	28.6	0.594122	356.5789	652.5	0.66	1.40	7.41
1404	C8H18O	DI-n-BUTIL ÉTER	0.116624	3.521902	0.338477	581.00	24.6	0.466468	301.7773	581	0.50	1.13	7.88
1423	C8H18O	DI-tert-BUTIL ÉTER	0.062213	6.834879	0.305602	550.00	25.3	0.345937	271.9797	550	0.45	1.64	8.56
1718	C8H19N	DIISOBUTILAMINA	0.520144	1.443189	-0.000000	580.00	25.7	0.485362	298.6979	580	0.30	0.74	9.41
1744	C8H19N	DI-n-BUTILAMINA	0.142908	5.087631	0.285742	602.30	25.7	0.523592	311.5705	602.3	0.42	1.05	7.72
1297	C8H4O3	ANIDRETO FTÁLICO	0.291308	4.957248	0.094773	791.00	47.2	0.708394	404.15	791	0.04	1.09	7.56
601	C8H8	ESTIRENO	0.054497	6.952594	0.278857	636.00	38.4	0.297097	301.5436	636	0.07	0.88	7.27
1090	C8H8O	ACETOFENONA	0.146375	3.658841	0.239576	701.00	38.4	0.429414	345.7776	701	0.01	1.00	8.50
1390	C8H8O2	METIL BENZOATO	0.066603	9.640782	0.350857	693.00	35.9	0.421119	344.9887	693	0.29	1.21	7.31
613	C9H10	alpha-METIL ESTIRENO	0.108414	3.174563	0.242091	654.00	33.6	0.327304	316.0445	654	0.36	1.17	7.69
1391	C9H10O2	ETIL BENZOATO	0.401493	1.701901	0.064031	698.00	31.8	0.472165	353.5665	698	0.09	0.98	6.94
509	C9H12	n-PROPILO BENZENO	0.083363	4.560839	0.276723	638.38	31.9984	0.346231	311.332	638.38	0.16	1.12	7.18
510	C9H12	CUMENO	0.068048	4.925344	0.287730	631.10	32.09	0.325809	306.407	631.1	0.15	1.16	7.55
511	C9H12	o-ETILTOLUENO	0.282173	1.085177	0.162133	651.15	30.3975	0.293233	316.0246	651.15	0.32	1.20	13.89
512	C9H12	m-ETIL TOLUENO	0.709850	0.703568	0.000000	637.15	28.371	0.322134	313.3658	637.15	0.33	1.03	17.17
513	C9H12	p-ETIL TOLUENO	0.216840	1.578294	0.182157	640.15	29.3843	0.324162	313.5601	640.15	0.04	1.08	12.79
514	C9H12	1,2,3-TRIMETIL BENZENO	0.200231	2.300057	0.169060	664.53	34.5417	0.366405	323.681	664.53	0.25	1.15	9.17
515	C9H12	1,2,4-TRIMETIL BENZENO	0.143373	3.145425	0.223919	649.13	32.3227	0.379203	318.6861	649.13	0.30	1.16	8.27
516	C9H12	MESITILENO	0.135804	3.238463	0.250016	637.36	31.2689	0.397742	316.6001	637.36	0.07	1.03	8.29
149	C9H18	n-PROPILO CICLOHEXANO	0.798153	0.511923	0.010074	639.15	28.067	0.259488	308.0815	639.15	0.11	1.25	8.85
150	C9H18	ISOPROPIL CICLOHEXANO	0.078570	4.670095	0.270592	627.00	28.5	0.329509	305.8253	627	0.20	1.58	7.83
259	C9H18	1-NONANO	0.117474	3.286984	0.300567	593.25	23.3	0.417123	303.6475	593.25	0.04	1.19	9.93
46	C9H20	n-NONANO	0.248777	1.910946	0.202002	595.65	23.056	0.437708	306.9245	595.65	0.37	1.28	8.51
47	C9H20	2,2,5-TRIMETIL HEXANO	0.057081	6.682090	0.328987	568.05	23.3048	0.356748	284.4354	568.05	0.38	1.21	7.65
50	C9H20	3,3-DIETIL PENTANO	0.072692	6.042529	0.277687	610.05	26.7498	0.338090	298.6405	610.05	0.43	1.33	8.64
51	C9H20	2,2,3,3-TETRAMETIL PENTANO	0.072302	3.757598	0.253501	610.85	27.3578	0.279970	294.1012	610.85	0.13	1.29	8.94
52	C9H20	2,2,3,4-TETRAMETIL PENTANO	0.088677	3.632728	0.250871	592.15	25.6352	0.310598	289.0206	592.15	0.04	1.00	8.72
53	C9H20	2,2,4,4-TETRAMETIL PENTANO	0.057831	6.387986	0.291594	571.35	23.6087	0.315927	280.6962	571.35	0.38	1.38	8.40
91	C9H20	2-METIL OCTANO	0.072759	5.382939	0.358443	586.75	22.8995	0.421725	301.295	586.75	0.41	1.20	7.77
96	C9H20	2,2-DIMETIL HEPTANO	0.078116	4.904340	0.322891	576.80	23.5	0.389933	292.0391	576.8	0.09	1.11	8.04
706	C10H12	1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTALENO	0.091688	3.730852	0.258600	720.15	36.2	0.328416	346.8817	720.15	0.06	1.09	8.36
518	C10H14	n-BUTIL BENZENO	0.056624	10.356130	0.350255	660.55	28.8675	0.391412	330.4042	660.55	0.20	1.03	6.67
56	C10H22	n-DECANO	0.689378	1.012634	0.000000	618.45	21.229	0.484200	325.4688	618.45	0.48	1.40	8.76

Tabela A-1 (continuação).

número DIPPR	FÓRMULA SIMPLIF.	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$T_C$ (K)	$P_C$ (bar)	$\omega$	$T_{MIN}$ (K)	$T_{MAX}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta V_{vap}(\%)$	$\Delta V_{liq}(\%)$
701	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	NAFTALENO	0.061475	6.152530	0.271814	748.35	40.51	0.302169	353.5872	748.35	0.64	1.48	7.74
1921	H <sub>2</sub> O	ÁGUA	0.160719	2.970818	0.168289	647.29	220.9	0.344200	280.0394	647.29	0.17	1.60	22.20
1922	H <sub>2</sub> S	SULFETO DE HIDROGÊNIO	0.383546	0.587861	0.004484	373.53	89.369	0.081400	187.68	373.53	0.21	11.49	11.42
905	N <sub>2</sub>	NITROGÊNIO	0.038357	5.157295	0.075347	126.10	33.944	0.040300	63.15	126.1	0.05	1.35	10.08

Tabela A-2 Constantes ajustadas para EEC ABT.

número DIPPR	SUBSTÂNCIA	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$T_C$ (K)	$P_C$ (bar)	$T_{MIN}$ (K)	$T_{MAX}$ (K)	$\Delta P(\%)$	$\Delta V_{vap}(\%)$	$\Delta V_{liq}(\%)$
1921	ÁGUA	0.280050	0.028488	0.507370	0.407463	1.935148	647.29	220.90	305.954766	647.29	2.18	2.82	1.38
909	DÍÓXIDO DE CARBONO	1.175665	0.057595	0.195398	0.597556	1.925100	304.21	73.83	216.58	304.21	0.10	5.34	0.60
201	ETILENO	1.215457	0.116029	0.000000	0.380657	1.628459	282.34	50.40	131.010881	282.34	0.19	2.46	0.74
1	METANO	2.707742	0.032325	0.000000	0.324418	1.600083	190.58	46.04	90.67	190.58	0.10	2.68	0.63
914	ARGÔNIO	6.064698	0.020878	0.000001	0.353517	2.068695	150.86	48.9805	83.78	150.86	0.13	3.21	0.84
905	NITROGÊNIO	0.327120	0.214514	0.019603	0.363883	1.477794	126.10	33.944	63.15	126.10	0.19	2.81	0.74

# Apêndice B

**Tabela B.1a Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Não polar-Não polar**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δγ
412	NPLNPL	234 502	1-HEPTENO TOLUENO	0.27491 0.15145	55.00	0.61	0.55	13	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.009125 0.001617	0.007626 -0.003354	0.00117 0.00103 0.002		0.0035 0.0032 0.0053
410	NPLNPL	501 137	BENZENO CICLOHEXANO	0.27426 0.24303	40.00	0.56	0.57	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.104455 0.072603	0.094372 0.054474	0.00043 0.00051 0.006		0.0020 0.0023 0.0090
416	NPLNPL	501 502	BENZENO TOLUENO	1.01325	110.61 80.10	0.63 0.68	0.60 0.65	13	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.069956 0.077229	0.083730 0.094017		0.14 0.15 0.05	0.0028 0.0031 0.0046
179	NPLNPL	1938 137	DISULFETO DE CARBONO CICLOHEXANO	0.48179 0.13010	25.00	0.54	0.54	12	KLC1 AZN	-0.049558 -0.060506	-0.037187 -0.058551	0.00063 0.00064		0.0025 0.0027
175	NPLNPL	1938 104	DISULFETO DE CARBONO CICLOPENTANO	0.34083 0.28126	15.00	0.52	0.56	19	KLC1 AZN	0.005312 0.080831	0.012613 0.092494	0.00101 0.00049		0.0016 0.0017
450	NPLNPL	1938 1501	DISULFETO DE CARBONO TETRACLOROMETANO	0.47244 0.16480	25.00	0.54	0.54	14	KLC1 AZN	-0.011598 -0.030083	-0.005041 -0.031788	0.00066 0.00052		0.0022 0.0027
419	NPLNPL	137 502	CICLOHEXANO TOLUENO	0.13120 0.03794	25.00	0.54	0.50	13	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.041326 0.037963	0.022289 0.013393	0.00080 0.00081 0.004		0.0027 0.0031 0.0072
420	NPLNPL	17 507	HEPTANO P-XILENO	0.12290 0.02681	39.96	0.58	0.51	15	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.018759 -0.035916	-0.027784 -0.049938	0.00021 0.00039 0.002		0.0027 0.0041 0.0120
414	NPLNPL	17 504	HEPTANO ETILBENZENO	0.22720 0.05829	54.61	0.61	0.53	17	KLC1 AZN	0.005585 -0.008981	-0.003752 -0.024380	0.00023 0.00036		0.0016 0.0027
183	NPLNPL	1864 137	HEXAFLUOROBENZENO CICLOHEXANO	0.21136 0.14321	30.00	0.59	0.55	12	KLC1 AZN	0.012821 0.001024	-0.058931 -0.090760	0.00050 0.00055		0.0026 0.0029
274	NPLNPL	1864 507	HEXAFLUOROBENZENO P-XILENO	0.22451 0.02649	40.00	0.61	0.51	12	KLC1 AZN	-0.090096 -0.096841	-0.061818 -0.065145	0.00076 0.00094		0.0031 0.0035
261	NPLNPL	1864 502	HEXAFLUOROBENZENO TOLUENO	0.14301 0.04889	30.00	0.59	0.51	12	KLC1 AZN	-0.173668 -0.178604	-0.166257 -0.171847	0.00034 0.00040		0.0024 0.0028
418	NPLNPL	309 214	ISOPRENO 2-METIL-2-BUTENO	1.01325	38.57 34.07	0.63 0.64	0.65 0.66	11	KLC1 AZN	-0.105738 -0.111415	-0.124788 -0.136979		0.09 0.11	0.0005 0.0004
417	NPLNPL	27 504	OCTANO ETILBENZENO	1.01325	136.20 125.70	0.70 0.72	0.65 0.66	21	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.073103 0.091357	0.082711 0.104943		0.33 0.15 0.46	0.0025 0.0033 0.0046
230	NPLNPL	1501 501	TETRACLOROMETANO BENZENO	1.01325	80.03 76.53	0.63 0.63	0.62 0.63	16	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.225687 -0.242209	-0.270251 -0.301966		0.14 0.12 0.18	0.0018 0.0018 0.0021
MÉDIA GLOBAL									102			0.00065 0.00069 0.004	0.20 0.14 0.23	0.0026 0.003 0.0064

**Tabela B.1b Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Não polar-Fracamente Polar**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
129	NPLFCP	501 1052	BENZENO 2-BUTANONA	3.08108	119.60 116.50	0.69 0.70	0.73 0.73	9	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.355432 -0.285795	-0.448216 -0.382271		0.85 1.16 0.31	0.0034 0.0025 0.0031
118	NPLFCP	501 1051	BENZENO ACETONA	1.01325	80.10 56.18	0.59 0.63	0.65 0.70	15	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.197233 -0.197834	-0.258384 -0.274835		0.21 0.21 0.27	0.0050 0.0053 0.0041
242	NPLFCP	501 1821	BENZENO TIOFENO	0.44471 0.37610	55.00	0.58	0.57	12	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.007384 0.097744	0.001673 0.104845	0.00179 0.00171 0.0040		0.0023 0.0022 0.0034
130	NPLFCP	137 1052	CICLOHEXANO 2-BUTANONA	1.01325	80.80 71.60	0.62 0.64	0.64 0.66	23	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.112141 -0.056906	-0.220579 -0.178961		0.80 0.84 0.78	0.0062 0.0061 0.0080
124	NPLFCP	56 1051	DECANO ACETONA	1.15177 0.01520	60.00	0.54	0.66	14	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.090440 0.107063	0.053086 0.035424	0.03876 0.04177 0.0510		0.0003 0.0003 0.0013
133	NPLFCP	17 1052	HEPTANO 2-BUTANONA	1.01325	98.30 77.00	0.65 0.69	0.65 0.69	19	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.016301 -0.002347	-0.085028 -0.087472		0.80 0.84 0.78	0.0190 0.0196 0.0116
138	NPLFCP	17 1053	HEPTANO 3-PENTANONA	0.66901 0.49743	80.00	0.65	0.63	17	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.432067 0.397434	0.442757 0.404017	0.00434 0.00413 0.0060		0.0061 0.0060 0.0029
217	NPLFCP	17 1821	HEPTANO TIOFENO	0.39450 0.23091	55.00	0.61	0.57	25	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.193936 -0.192604	-0.206285 -0.222299	0.00123 0.00195 0.0040		0.0028 0.0027 0.0066
164	NPLFCP	1864 1403	HEXAFLUOROBENZENO ETER DIISOPROPILICO	0.19874 0.11264	24.98	0.58	0.60	29	KLC1 AZN	0.002169 0.009915	-0.018968 -0.014815	0.00022 0.00015		0.0011 0.0008
125	NPLFCP	1501 1052	TETRACLOROMETANO 2-BUTANONA	1.01325	79.55 73.70	0.62 0.63	0.65 0.66	14	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.533132 0.517639	0.573932 0.565398		0.36 0.33 0.15	0.0037 0.0024 0.00291
106	NPLFCP	1501 1051	TETRACLOROMETANO ACETONA	0.39997	48.77 31.20	0.55 0.58	0.60 0.63	29	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.308627 -0.283924	-0.406018 -0.399387		0.37 0.37 0.17	0.0067 0.0071 0.0042
98	NPLFCP	1501 1889	TETRACLOROMETANO FURFURAL	1.01325	161.70 77.00	0.63 0.78	0.53 0.66	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.263770 0.260780	0.229750 0.222636		2.26 2.04 4.78	0.0209 0.0207 0.0241
135	NPLFCP	502 1060	TOLUENO 2-PENTANONA	0.15584 0.12295	50.00	0.55	0.58	27	KLC1 AZN	-0.158806 -0.113770	-0.183641 -0.141729	0.00030 0.00030		0.0022 0.0008
141	NPLFCP	502 1054	TOLUENO 4-METIL-2-PENTANONA	0.12295 0.09447	50.00	0.55	0.57	28	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.137644 0.007885	0.147966 0.002280	0.00024 0.00034 0.0010		0.0021 0.0026 0.00215
MÉDIA GLOBAL								216				0.00927 0.00998 0.0132	0.81 0.83 1.03	0.0065 0.0065 0.0062

**Tabela B.1c Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários / Baixas Pressões Sistemas / Tipo Não polar-Fortemente Polar**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
194	NPLFTP	15 1521	2,3-DIMETILBUTANO CLOROFÓRMIO	1.01325	60.80 55.50	0.66 0.67	0.61 0.62	11	KLC1 AZN UNIQUAC	0.003013 0.002659	0.004619 -0.006736		0.27 0.30 0.91	0.0033 0.0035 0.0110
239	NPLFTP	501 1523	BENZENO 1,2-DICLOROETANO	1.01325	83.47 80.10	0.63 0.63	0.63 0.64	17	KLC1 AZN UNIQUAC	-0.017133 0.038455	-0.019217 0.045422		0.08 0.02 0.12	0.0003 0.0003 0.0010
33	NPLFTP	501 1104	BENZENO 2-PROPANOL	1.01325	82.38 71.13	0.61 0.63	0.68 0.70	30	KLC1 AZN UNIQUAC	0.312248 0.311129	0.266709 0.253530			0.0154 0.0150 0.0084
245	NPLFTP	501 1710	BENZENO DIETILAMINA	1.00178 0.43650	55.00	0.58	0.66	15	KLC1 AZN	0.035884 0.024105	0.043934 0.032310	0.00379 0.00182		0.0013 0.0016
17	NPLFTP	501 1102	BENZENO ETANOL	0.53329	62.50 51.20	0.58 0.60	0.63 0.65	12	KLC1 AZN UNIQUAC	0.699242 0.697324	0.716083 0.716753		1.42 1.44 0.28	0.0207 0.0206 0.0053
232	NPLFTP	501 1760	BENZENO NITROMETANO	0.30384 0.12527	45.00	0.57	0.54	15	KLC1 AZN	0.087083 0.092729	0.047895 0.043890	0.00172 0.00182		0.0030 0.0031
63	NPLFTP	501 1108	BENZENO TERT-BUTANOL	0.34316 0.18121	45.00	0.57	0.63	13	KLC1 AZN UNIQUAC	0.186366 0.193052	0.138821 0.135197	0.00394 0.00411 0.0030		0.0090 0.0092 0.0072
245	NPLFTP	501 1706	BENZENO TRIETILAMINA	1.01032 0.76260	80.00	0.63	0.66	22	KLC1 AZN	-0.108910 -0.054296	-0.110969 -0.053844	0.00440 0.00325		0.0020 0.0014
18	NPLFTP	137 1102	CICLOHEXANO ETANOL	0.30307 0.13760	35.00	0.56	0.60	9	KLC1 AZN UNIQUAC	0.504303 0.515390	0.481924 0.485875	0.00883 0.00900 0.0070		0.0386 0.0385 0.0114
182	NPLFTP	137 1791	CICLOHEXANO PIRIDINA	1.01325	115.30 80.00	0.64 0.70	0.57 0.63	13	KLC1 AZN UNIQUAC	0.174039 0.168089	0.152521 0.137339		0.34 0.31 0.95	0.0065 0.0061 0.0057
269	NPLFTP	504 1774	ETILBENZENO ACRILONITRILA	0.06666	57.70 9.80	0.46 0.54	0.53 0.62	10	KLC1 AZN	0.171820 0.163382	0.144374 0.127130		1.87 1.29	0.0064 0.0062
219	NPLFTP	17 1586	HEPTANE CLORETO DE BUTILA	0.39223 0.18665	50.00	0.60	0.60	15	KLC1 AZN	0.081239 0.106700	0.078177 0.102184	0.00271 0.00260		0.0076 0.0072
215	NPLFTP	17 1682	HEPTANE IODETO DE ETILA	0.47209 0.18812	50.00	0.60	0.58	18	KLC1 AZN UNIQUAC	-0.017780 0.059037	-0.002684 0.038912	0.00760 0.01226 0.0110		0.0094 0.0075 0.0065
400	NPLFTP	1864 1103	HEXAFLUOROBENZENO 1-PROPANOL	0.07666 0.01560	15.00	0.56	0.54	10	KLC1 AZN	0.268470 0.280629	0.244362 0.247882	0.00417 0.00396		0.0131 0.0114
366	NPLFTP	27 1101	OCTANE METANOL *	1.01325	125.60 62.70	0.59 0.70	0.66 0.78	13	KLC1 AZN UNIQUAC	-0.012111 0.026297	0.000000 0.000000		7.73 7.92 1.48	0.0722 0.0743 0.0136
225	NPLFTP	27 1791	OCTANE PIRIDINE	0.38663 0.23331	80.00	0.62	0.57	15	KLC1 AZN UNIQUAC	0.430959 0.417279	0.437102 0.438769	0.00231 0.00250 0.0050		0.0084 0.0087 0.0047
368	NPLFTP	1542 1102	TETRACLOROETILENO ETANOL	1.01080	121.10 77.70	0.57 0.64	0.68 0.77	17	KLC1 AZN UNIQUAC	-0.229128 -0.309580	-0.388271 -0.544796		0.78 2.13 0.27	0.0120 0.0347 0.0103
258	NPLFTP	502 1523	TOLUENE 1,2-DICLOROETANO	1.01325	110.61 83.45	0.60 0.65	0.64 0.68	13	KLC1 AZN UNIQUAC	0.160644 0.145395	0.182308 0.167929		0.11 0.10 0.12	0.0023 0.0026 0.0047
264	NPLFTP	502 1886	TOLUENE NITROBENZENO	0.74750 0.02837	100.00	0.63	0.52	8	KLC1 UNIQUAC	0.013183	0.002846	0.00397 0.0050		0.0013 0.0013
MÉDIA GLOBAL									181			0.00567 0.00697 0.0065	0.5 0.72 0.44	0.0111 0.0132 0.0068

**Tabela B.1d Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Fracamente polar-Fortemente Polar**

nSis	TIPO SIS	nDIFPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
30	FCPFTP	1421 1104	1,4 DIOXANO 2-PROPANOL	1.01325	99.50 82.50	0.61 0.63	0.70 0.73	20	KLC1 AZN UNIUAC	0.203259 0.201433	0.207793 0.204028		0.24 0.26 0.34	0.0065 0.0064 0.0090
4	FCPFTP	1421 1101	1,4 DIOXANO METANOL	0.28024 0.08063	35.00	0.52	0.60	16	KLC1 AZN UNIUAC	-0.148960 -0.155086	-0.189547 -0.219344	0.00185 0.00193 0.0070		0.0047 0.0058 0.0199
107	FCPFTP	1051 1521	ACETONA CLOROFÓRMIO	0.46463 0.33517	35.00	0.61	0.57	11	KLC1 AZN UNIUAC	0.137129 0.116675	0.205520 0.198145	0.00144 0.00213 0.0050		0.0028 0.0033 0.0056
51	FCPFTP	1315 1105	ACETATO DE BUTILA 1-BUTANOL	0.06666	56.10 50.70	0.56 0.57	0.58 0.58	12	KLC1 AZN UNIUAC	0.156876 0.235495	0.156140 0.235862		0.18 0.13 0.15	0.0038 0.0042 0.0042
154	FCPFTP	1402 1511	ÉTER DIETÍLICO DICLOROMETANO	0.99019	40.20 33.95	0.66 0.67	0.60 0.61	27	KLC1 AZN UNIUAC	-0.310839 -0.313404	-0.288101 -0.284867		0.45 0.22 0.35	0.0013 0.0013 0.0042
153	FCPFTP	1402 1521	ÉTER DIETÍLICO CLOROFÓRMIO	0.99592	60.30 37.30	0.67 0.71	0.58 0.62	10	KLC1 AZN UNIUAC	-0.284639 -0.273174	-0.225490 -0.204193		0.30 0.33 0.39	0.0020 0.0020 0.0014
13	FCPFTP	1402 1102	ÉTER DIETÍLICO ETANOL	0.24118 0.04910	0.00	0.39	0.53	19	KLC1 AZN UNIUAC	0.100014 0.106449	0.118974 0.124687	0.00447 0.00438 0.0020		0.0024 0.0036 0.0034
155	FCPFTP	1402 1681	ÉTER DIETÍLICO IODETO DE METILA	1.03391 0.78407	35.00	0.66	0.58	11	KLC1 AZN UNIUAC	-0.097579 -0.120130	-0.080752 -0.136153	0.00226 0.00190 0.0050		0.0031 0.0028 0.0024
161	FCPFTP	1415 1521	ETIL_PROPIL_ÉTER CLOROFÓRMIO	0.53329	49.05 42.90	0.63 0.64	0.59 0.60	17	KLC1 AZN	-0.072776 -0.075477	-0.005866 0.003455		0.26 0.12	0.0030 0.0040
31	FCPFTP	1313 1104	ACETATO DE ETILA 2-PROPANOL	0.57862 0.41663	60.00	0.64	0.66	19	KLC1 AZN UNIUAC	0.179276 0.159313	0.170557 0.144921	0.00315 0.00176 0.0050		0.0053 0.0052 0.0054
23	FCPFTP	1314 1103	ACETATO DE PROPILA 1-PROPANOL	0.79993	93.99 88.06	0.66 0.67	0.67 0.68	11	KLC1 AZN UNIUAC	0.187162 0.190697	0.195763 0.196835		0.14 0.15 0.12	0.0019 0.0019 0.0040
800	ETPFCP	1101 1052	METANOL METIL_ETIL_CETONA	0.13332	23.00 17.90	0.57 0.58	0.54 0.55	18	KLC1 AZN	0.471318 0.605691	0.516289 0.654991		1.06 0.86	0.0110 0.0117
MÉDIA GLOBAL								156				0.00263 0.00242 0.0048	0.26 0.22 0.27	0.0034 0.0037 0.006



**Tabela B.1e Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários**  
**Baixas Pressões**  
**Sistemas Tipo Fortemente Polar-Fortemente Polar**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
64	FTPFTP	1523 1106	1,2-DICLOROETANO 2-METIL-1-PROPANOL	0.31197 0.07466	50.00	0.58	0.59	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.220133 0.220010	0.182840 0.173879	0.00374 0.00363 0.0030		0.0027 0.0031 0.0018
22	FTPFTP	1103 1106	1-PROPANOL 2-METIL-1-PROPANOL	0.32997 0.20932	70.00	0.64	0.63	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.127951 -0.283593	-0.127951 -0.326327	0.00139 0.00187 0.0060		0.0057 0.0053 0.0070
82	FTPFTP	1680 1151	BROMOBENZENO CICLOHEXANOL	0.27784 0.16732	110.00	0.57	0.59	11	KLC1 AZN	0.132847 0.071713	0.102717 0.022826	0.00161 0.00145		0.0037 0.0037
44	FTPFTP	1712 1105	BUTILAMINA 1-BUTANOL	0.25478 0.02546	40.00	0.59	0.56	10	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.004191 -0.059937	0.040391 -0.015252	0.00159 0.00186 0.0020		0.0026 0.0025 0.0043
397	FTPFTP	1712 1103	BUTILAMINA 1-PROPANOL	0.30677 0.09066	45.00	0.60	0.59	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.052111 -0.080376	0.137073 0.020260	0.00143 0.00257 0.0070		0.0041 0.0055 0.0050
376	FTPFTP	1710 1102	DIETILAMINA ETANOL	0.56662 0.18665	40.00	0.63	0.61	11	KLC1 AZN	-0.000208 -0.016539	0.097491 0.095425	0.00526 0.00591		0.0089 0.0093
14	FTPFTP	1102 1106	ETANOL 2-METIL-1-PROPANOL	0.47103 0.12799	60.00	0.65	0.61	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.012531 0.007873	0.008921 -0.004183	0.00121 0.00141 0.0090		0.0046 0.0058 0.0028
372	FTPFTP	1102 1104	ETANOL 2-PROPANOL	1.01325	82.39 78.46	0.68 0.69	0.69 0.70	12	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.223372 0.001854	0.260321 0.014741		0.12 0.19 0.16	0.0058 0.0059 0.0068
369	FTPFTP	1102 1772	ETANOL ACETONITRILA	0.28118 0.17985	40.00	0.61	0.57	17	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.209452 0.185850	0.181274 0.141912	0.00125 0.00212 0.0170		0.0071 0.0083 0.0357
20	FTPFTP	1102 1706	ETANOL TRIETILAMINA	0.15839 0.13599	34.85	0.60	0.58	12	KLC1 AZN	0.311272 0.297842	0.375473 0.364641	0.00092 0.00071		0.0025 0.0024
24	FTPFTP	1101 1106	METANOL 2-METIL-1-PROPANOL	0.56262 0.07466	50.00	0.63	0.59	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.009625 0.014058	0.022202 0.014396	0.00375 0.00386 0.0130		0.0040 0.0047 0.0042
42	FTPFTP	1108 1105	TERT-BUTANOL 1-BUTANOL	0.13332	69.91 39.42	0.62 0.68	0.56 0.61	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.005606 0.018415	0.009332 0.037346		0.20 0.26 0.14	0.0011 0.0021 0.0050
MÉDIA GLOBAL								105				0.00205 0.00247 0.0081	0.16 0.23 0.15	0.0042 0.0046 0.0081

**Tabela B.1f Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Aquosos**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
286	EPLFTP	1921 1104	ÁGUA 2-PROPANOL	0.12666	50.71 35.78	0.48 0.50	0.61 0.64	24	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.166998 0.156847	0.304642 0.294624		0.30 0.31 0.42	0.0091 0.0087 0.0123
296	EPLFTP	1921 1710	ÁGUA DIETILAMINA	0.54382 0.06759	38.35	0.48	0.63	13	KLC1 AZN	-0.195753 -0.203927	0.131154 0.135468	0.01086 0.01000		0.0058 0.0057
279	EPLFTP	1921 1102	ÁGUA ETANOL	1.01325	96.10 78.12	0.54 0.57	0.68 0.72	13	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.051494 0.051901	0.154163 0.151957		0.32 0.31 0.31	0.0035 0.0036 0.0050
307	EPLFTP	1921 1101	ÁGUA METANOL	1.01325	100.00 64.50	0.52 0.58	0.66 0.73	21	KLC1 AZN UNIQUEAC	-0.017768 -0.016391	0.060916 0.063635		0.20 0.20 0.60	0.0014 0.0014 0.0086
298	EPLFTP	1921 1791	ÁGUA PIRIDINA	0.86833 0.45583	89.83	0.56	0.59	19	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.118284 0.129956	0.238288 0.239243	0.01221 0.01268 0.0013		0.0181 0.0183 0.0155
MÉDIA GLOBAL									77			0.01221 0.01268 0.0013	0.27 0.27 0.44	0.008 0.008 0.0104

**Tabela B.1g Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Imiscível**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
209	IMISC	12 1761	2-METILPENTANO NITROETANO	0.28232 0.02789	25.00	0.60	0.50	13	KLC1	0.143601	0.105615	0.00212		0.0014
460	IMISC	1101 137	METANOL CICLOHEXANO	0.69594 0.48929	45.00	0.62	0.57	11	KLC1 AZN	0.315361 0.322488	0.285337 0.274835	0.05893 0.05873		0.0671 0.0672
330	IMISC	1921 1181	ÁGUA FENOL	0.09373 0.00227	44.40	0.49	0.46	18	KLC1 AZN	-0.034129 -0.017770	0.042128 0.033460	0.00204 0.00209		0.0030 0.0031

**Tabela B.1h Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Baixas Pressões  
Sistemas Tipo Ácido Carboxílico**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
441	CARBOX	1304 1251	FORMATO DE BÚTILA ÁCIDO FÓRMICO	1.01325	107.00 99.10	0.67 0.68	0.63 0.65	13	KLC1 UNIQUEAC	0.024785	0.031622		1.30 1.78	0.0197 0.0296
443	CARBOX	1571 1253	CLOROBENZENO ÁCIDO PROPIONICO	0.03626 0.01360	40.00	0.50	0.52	21	KLC1 AZN	0.396872 0.321115	0.413591 0.340275	0.00287 0.00243		0.0187 0.0121
463	CARBOX	1511 1252	DICLOROMETANO ÁCIDO ACETICO	1.01325	90.74 40.90	0.62 0.71	0.53 0.61	11	KLC1 AZN UNIQUEAC	0.037335 0.045993	0.026020 0.028626		4.70 5.07 0.91	0.0016 0.0022 0.0370
445	CARBOX	1251 1252	ÁCIDO FÓRMICO ÁCIDO ACETICO	1.01325	118.10 100.80	0.64 0.67	0.63 0.66	17	KLC1	-0.617719	-0.717687		1.84	0.0127
431	CARBOX	1501 1252	TETRACLOROMETANO ÁCIDO ACETICO	0.12132 0.01573	20.00	0.53	0.49	11	KLC1 AZN	0.066292 0.056065	0.025748 0.006413	0.00511 0.00544		0.0213 0.0168

**Tabela B.2a Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Altas Pressões, porém Subcríticos  
Sistemas Preferencialmente Apolares**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
590	NPLNPL	204 5	1-BUTENO N-BUTANO	4.30900 3.55100	37.78	0.74	0.73	11	KLC1 AZN	-0.167208 -0.162226	-0.206272 -0.211451	0.01706 0.01641		0.0009 0.0006
591	NPLNPL	204 5	1-BUTENO N-BUTANO	9.85300 8.31500	71.11	0.82	0.81	11	KLC1 AZN	-0.115479 -0.109471	-0.146643 -0.148068	0.01534 0.01621		0.0011 0.0008
592	NPLNPL	204 5	1-BUTENO N-BUTANO	19.48400 16.63000	104.44	0.90	0.89	11	KLC1 AZN	-0.062541 -0.056285	-0.079192 -0.076489	0.02889 0.01613		0.0018 0.0015
593	NPLNPL	204 5	1-BUTENO N-BUTANO	34.88700 30.06100	137.78	0.98	0.97	11	KLC1 AZN	0.032148 0.046233	0.044194 0.063966	0.04924 0.01618		0.0014 0.0012
552	NPLNPL	2 501	ETANO BENZENO	38.00600 7.75900	25.00	0.98	0.53	7	KLC1 AZN	-0.018105 0.029963	-0.030118 -0.016400	0.26940 0.39400		0.0010 0.0005
555	NPLNPL	2 56	ETANO N-DECANO	26.54500 3.44700	4.44	0.91	0.45	8	KLC1 AZN	-0.035165 0.017987	0.012667 -0.008242	0.15020 0.07175		0.0003 0.0003
551	NPLNPL	2 11	ETANO N-HEXANO	35.49400 5.07800	25.00	0.98	0.59	7	KLC1 AZN	-0.058180 -0.022299	-0.020691 -0.027378	0.13976 0.06051		0.0045 0.0038
553	NPLNPL	2 27	ETANO N-OCTANO	22.29100 4.05300	0.00	0.89	0.48	6	KLC1 AZN	-0.023361 0.015123	0.013351 -0.004262	0.03009 0.02387		0.0006 0.0006
554	NPLNPL	2 27	ETANO N-OCTANO	40.52900 4.05300	25.00	0.98	0.52	10	KLC1 AZN	-0.038587 0.009231	0.005716 -0.010916	0.12821 0.11900		0.0009 0.0010
550	NPLNPL	2 7	ETANO N-PENTANO	26.54500 0.30300	4.44	0.91	0.59	9	KLC1 AZN	-0.005949 0.014431	0.014371 0.006174	0.07605 0.11543		0.0041 0.0033
544	NPLNPL	2 3	ETANO N-PROPANO	13.78900 2.60600	-17.78	0.84	0.69	5	KLC1 AZN	0.051011 0.046482	0.062358 0.057654	0.07232 0.02847		0.0042 0.0074
545	NPLNPL	2 3	ETANO N-PROPANO	27.57900 6.30900	10.00	0.93	0.77	8	KLC1 AZN	0.012947 0.029571	0.018461 0.031101	0.04622 0.05496		0.0024 0.0011
535	NPLNPL	201 2	ETENO ETANO	4.55700 2.15800	-73.33	0.71	0.65	11	KLC1 AZN	-0.037161 -0.016092	-0.062986 -0.046038	0.02031 0.02293		0.0014 0.0018
536	NPLNPL	201 2	ETENO ETANO	14.43100 7.76300	-40.00	0.83	0.76	11	KLC1 AZN	-0.001167 0.021457	-0.013672 0.010437	0.01693 0.01854		0.0006 0.0013
537	NPLNPL	201 2	ETENO ETANO	26.66200 15.12000	-17.78	0.90	0.84	11	KLC1 AZN	0.034860 0.065080	0.034653 0.073290	0.06447 0.08296		0.0014 0.0021
516	NPLNPL	1 2	METANO ETANO	24.92400 0.49100	-101.11	0.90	0.56	11	KLC1 AZN	0.000933 0.019133	0.013232 0.016221	0.14095 0.11640		0.0027 0.0017
517	NPLNPL	1 2	METANO ETANO	39.92000 1.10500	-87.06	0.98	0.61	13	KLC1 AZN	-0.016195 0.009235	0.001164 0.008182	0.13004 0.11755		0.0029 0.0017
518	NPLNPL	1 2	METANO ETANO	44.67800 1.32900	-83.50	1.00	0.62	15	KLC1 AZN	-0.015647 -0.002215	0.004250 -0.000118	0.15723 0.15129		0.0032 0.0020
519	NPLNPL	1 2	METANO ETANO	46.26300 1.41300	-82.28	1.00	0.62	18	KLC1 AZN	-0.008697 0.005445	0.009228 0.005887	0.30267 0.21800		0.0031 0.0018
513	NPLNPL	1 201	METANO ETENO	9.39700 2.10300	-125.06	0.78	0.52	23	KLC1 AZN	0.009223 0.019420	-0.008006 -0.010448	0.05077 0.05131		0.0028 0.0025
514	NPLNPL	1 201	METANO ETENO	13.01000 2.91300	-113.94	0.84	0.56	16	KLC1 AZN	0.009740 0.024999	-0.002251 -0.000347	0.04352 0.04150		0.0020 0.0020
515	NPLNPL	1 201	METANO ETENO	21.13900 1.95900	-104.50	0.88	0.60	45	KLC1 AZN	0.002953 0.023646	-0.007984 -0.000058	0.09061 0.08688		0.0029 0.0032
528	NPLNPL	1 5	METANO N-BUTANO	20.54600 1.37900	-106.67	0.87	0.39	9	KLC1 AZN	-0.016229 0.016421	0.002129 -0.005843	0.05696 0.06001		0.0001 0.0001
529	NPLNPL	1 5	METANO N-BUTANO	30.40600 1.37900	-95.56	0.93	0.42	9	KLC1 AZN	-0.018652 0.020350	0.005894 -0.000805	0.20074 0.19560		0.0001 0.0001
530	NPLNPL	1 5	METANO N-BUTANO	39.85100 0.00600	-87.22	0.98	0.44	11	KLC1 AZN	-0.030966 0.010946	-0.002519 -0.009285	0.21568 0.16024		0.0001 0.0001

Tabela B.2a (continuação)

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	kn12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
534	NPLNPL	1 11	METANO N-HEXANO	36.33500 5.06800	-90.00	0.96	0.36	8	KLC1 AZN	-0.023567 0.031901	0.008985 -0.007849	0.09062 0.15525		0.0009 0.0009
531	NPLNPL	1 7	METANO N-PENTANO	30.40600 3.44700	-95.56	0.93	0.38	8	KLC1 AZN	-0.026024 0.022201	0.003381 -0.008887	0.15001 0.12590		0.0001 0.0001
523	NPLNPL	1 3	METANO N-PROPANO	7.86000 2.13700	-128.89	0.76	0.39	7	KLC1 AZN	-0.000829 0.024961	0.001246 0.010325	0.07536 0.08074		0.0001 0.0001
524	NPLNPL	1 3	METANO N-PROPANO	14.72000 0.00700	-115.00	0.83	0.43	10	KLC1 AZN	0.021290 0.043161	0.023412 0.018179	0.14090 0.14011		0.0001 0.0001
525	NPLNPL	1 3	METANO N-PROPANO	24.92400 0.02700	-101.11	0.90	0.47	10	KLC1 AZN	-0.010802 0.015909	0.002669 -0.001080	0.17271 0.14420		0.0005 0.0004
527	NPLNPL	1 3	METANO N-PROPANO	46.26300 0.11200	-82.22	1.00	0.52	13	KLC1 AZN	-0.044846 -0.005276	-0.062661 -0.046785	0.45469 0.26154		0.0002 0.0002
594	NPLNPL	5 56	N-BUTANO N-DECANO	3.55100 0.00500	37.78	0.73	0.50	4	KLC1 AZN	-0.057753 -0.039837	-0.102738 -0.125063	0.11733 0.10687		0.0000 0.0000
595	NPLNPL	5 56	N-BUTANO N-DECANO	8.31500 0.02800	71.11	0.81	0.56	6	KLC1 AZN	-0.007623 0.016421	0.012532 0.007683	0.00484 0.01323		0.0001 0.0001
596	NPLNPL	5 56	N-BUTANO N-DECANO	16.63000 0.11000	104.44	0.89	0.61	11	KLC1 AZN	-0.027008 -0.003022	-0.006537 -0.017733	0.03265 0.01637		0.0004 0.0004
597	NPLNPL	5 56	N-BUTANO N-DECANO	30.06100 0.35000	137.78	0.97	0.66	10	KLC1 AZN	-0.033254 0.003621	-0.001691 -0.003020	0.05991 0.09082		0.0009 0.0014
598	NPLNPL	7 17	N-PENTANO N-HEPTANO	10.13200	190.60 130.60	0.86 0.99	0.75 0.86	9	KLC1 AZN	-0.045603 0.003360	-0.078919 -0.034779		1.47 1.82	0.0016 0.0016
585	NPLNPL	3 501	N-PROPANO BENZENO	13.01000 0.22100	37.78	0.84	0.55	8	KLC1 AZN	-0.033536 -0.018917	-0.063528 -0.067682	0.04525 0.05132		0.0030 0.0030
586	NPLNPL	3 501	N-PROPANO BENZENO	26.46200 0.76500	71.11	0.93	0.61	12	KLC1 AZN	-0.035413 -0.006513	-0.059158 -0.051698	0.08597 0.08241		0.0073 0.0093
587	NPLNPL	3 56	N-PROPANO N-DECANO	5.44700 0.00100	4.44	0.75	0.45	5	KLC1 AZN	-0.006314 0.017796	0.018334 0.002593	0.02292 0.02385		0.0001 0.0001
588	NPLNPL	3 56	N-PROPANO N-DECANO	13.03100 0.00500	37.78	0.84	0.50	5	KLC1 AZN	-0.030877 -0.001711	0.010943 -0.003708	0.01060 0.01170		0.0004 0.0004
589	NPLNPL	3 56	N-PROPANO N-DECANO	26.47600 0.02800	71.11	0.93	0.56	7	KLC1 AZN	-0.031040 -0.027477	0.016650 -0.030072	0.15074 0.23102		0.0008 0.0006
581	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	26.63400 2.92300	71.11	0.93	0.73	11	KLC1 AZN	0.029013 0.053764	0.036037 0.048389	0.09629 0.09286		0.0051 0.0060
582	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	36.33400 4.46400	87.78	0.98	0.77	13	KLC1 AZN	0.034681 0.055796	0.043795 0.052023	0.16286 0.15349		0.0066 0.0076
504	NPLNPL	905 1	NITROGENIO METANO	13.78900 1.01400	-162.22	0.88	0.58	6	KLC1 AZN	0.024540 0.037349	0.007539 0.005775	0.04888 0.03598		0.0051 0.0047
505	NPLNPL	905 1	NITROGENIO METANO	27.57900 3.44700	-151.11	0.97	0.64	8	KLC1 AZN	-0.004857 0.026332	-0.023934 -0.006592	0.03748 0.05128		0.0042 0.0018
506	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	7.78100 5.71400	-173.15	0.79	0.75	11	KLC1 AZN	-0.349136 -0.322178	-0.442061 -0.433420	0.06111 0.06658		0.0034 0.0036
507	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	10.84200 8.10600	-168.15	0.83	0.79	11	KLC1 AZN	-0.332897 -0.311107	-0.441874 -0.444484	0.07912 0.08954		0.0049 0.0056
508	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	14.64200 11.09500	-163.15	0.87	0.83	11	KLC1 AZN	-0.269039 -0.252451	-0.350493 -0.353215	0.07369 0.08147		0.0025 0.0033
509	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	19.45400 14.94500	-158.15	0.91	0.87	11	KLC1 AZN	-0.207543 -0.142570	-0.274744 -0.205665	0.10841 0.14504		0.0018 0.0022
510	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	25.43200 19.60600	-153.15	0.95	0.90	11	KLC1 AZN	-0.087810 -0.036451	-0.117544 -0.058763	0.19028 0.24864		0.0019 0.0025
511	NPLNPL	905 908	NITROGENIO MONOXIDO DE CARBONO	27.86400 21.63300	-151.15	0.97	0.92	11	KLC1 AZN	-0.039013 0.005611	-0.049531 0.005116	0.14309 0.21048		0.0017 0.0020

Tabela B.2a (continuação)

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
547	NPLFCP	2 1051	ETANO ACETONA	39.36400 4.80400	25.00	0.98	0.59	8	KLC1 AZN	0.118899 0.135729	0.033620 0.021499	0.42519 0.49026		0.0016 0.0015
546	NPLFCP	2 1402	ETANO ETIL ETER	38.56700 9.55900	25.00	0.98	0.64	6	KLC1 AZN	0.000924 0.039789	0.016156 0.026137	0.12343 0.17573		0.0047 0.0042
548	NPLFCP	2 1312	ETANO METIL ACETATO	38.49500 4.80500	25.00	0.98	0.59	10	KLC1 AZN	0.110930 0.145882	0.043208 0.031170	0.67555 0.70230		0.0017 0.0008
726	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO DE HIDROGENIO	13.78900	10.28 -21.67	0.82 0.93	0.67 0.76	6	KLC1 AZN	0.065652 0.086528	0.000000 0.000000		0.66 0.49	0.0076 0.0086
727	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO DE HIDROGENIO	20.68400	26.11 -6.78	0.87 0.98	0.71 0.80	4	KLC1 AZN	0.069546 0.092312	0.000000 0.000000		0.71 0.54	0.0001 0.0001
541	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO DE HIDROGENIO	6.59800 2.56500	-45.22	0.75	0.61	10	KLC1 AZN	0.156352 0.156571	0.105469 0.083121	0.04095 0.05194		0.0111 0.0051
542	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO DE HIDROGENIO	15.28600 6.42600	-17.83	0.84	0.68	11	KLC1 AZN	0.135597 0.124892	0.084088 0.045220	0.10150 0.07969		0.0136 0.0114
543	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO DE HIDROGENIO	30.52300 15.75400	10.00	0.93	0.76	14	KLC1 AZN	0.126094 0.153556	0.078431 0.089634	0.17346 0.23904		0.0095 0.0043
538	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO DE CARBONO	14.18500 9.52400	-41.60	0.82	0.76	12	KLC1 AZN	0.032428 0.042405	-0.010837 -0.016040	0.06912 0.06780		0.0037 0.0041
539	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO DE CARBONO	26.19200 19.55500	-20.20	0.90	0.83	15	KLC1 AZN	0.085171 0.097744	0.055785 0.060478	0.05547 0.06400		0.0029 0.0030
797	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO DE CARBONO	10.62500 6.77900	-50.00	0.79	0.73	10	KLC1 AZN	0.046893 0.067089	0.013132 0.022193	0.05267 0.03403		0.0012 0.0015
520	NPLFCP	1 909	METANO DIOXIDO DE CARBONO	26.38000 25.79100	-99.80	0.91	0.57	7	KLC1 AZN	0.634248 0.654658	0.918187 1.025653	0.08751 0.08693		0.0001 0.0001
521	NPLFCP	1 909	METANO DIOXIDO DE CARBONO	36.77400 30.40000	-94.40	0.94	0.59	17	KLC1 AZN	0.355857 0.342132	0.461160 0.451741	2.40240 2.40137		0.0002 0.0002
522	NPLFCP	1 909	METANO DIOXIDO DE CARBONO	40.30500 38.83400	-87.00	0.98	0.61	10	KLC1 AZN	0.698367 0.663931	1.072471 1.093177	0.22516 0.21144		0.0001 0.0001
556	FCPFCP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	6.89500	-17.78 -48.33	0.74 0.84	0.60 0.68	7	KLC1 AZN	-0.024871 -0.037237	-0.127058 -0.175355		0.42 0.71	0.0203 0.0207
557	FCPFCP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	13.78900	7.22 -30.00	0.80 0.92	0.65 0.75	9	KLC1 AZN	0.131327 0.124795	0.075313 0.052025		0.48 1.18	0.0080 0.0075
558	FCPFCP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	20.68400	21.11 -16.67	0.84 0.97	0.69 0.79	9	KLC1 AZN	0.060758 0.062003	-0.037573 -0.065543		0.89 0.59	0.0074 0.0069
559	FCPFCP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	27.57900	32.22 -6.67	0.88 1.00	0.71 0.82	9	KLC1 AZN	-0.008132 -0.001359	-0.129791 -0.159170		1.69 0.87	0.0102 0.0099
560	FCPFCP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	34.47300	43.33 1.67	0.90 1.04	0.74 0.85	9	KLC1 AZN	0.075644 0.079110	-0.010684 -0.035670		1.13 0.66	0.0073 0.0063
714	FCPFCP	909 1312	DIOXIDO DE CARBONO METIL ACETATO	57.60800 11.14900	25.00	0.98	0.59	10	KLC1 AZN	-0.153197 -0.089015	-0.094010 -0.062351	0.33702 0.28779		0.0018 0.0015
562	FCPNPL	909 204	DIOXIDO DE CARBONO 1-BUTENO	34.85500 1.26600	0.00	0.90	0.65	13	KLC1 AZN	0.030502 0.053085	0.011714 -0.006299	0.15653 0.16466		0.0081 0.0065
540	FCPNPL	909 2	DIOXIDO DE CARBONO ETANO	21.34900 13.02000	-23.15	0.82	0.82	15	KLC1 AZN	0.049332 0.114330	-0.069792 -0.018376	0.13742 0.11592		0.0043 0.0043
563	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	7.22600 0.33100	-45.17	0.75	0.54	8	KLC1 AZN	0.043682 0.075585	-0.042181 -0.063717	0.05203 0.06465		0.0153 0.0155
564	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	18.85700 1.04800	-17.17	0.84	0.60	11	KLC1 AZN	0.045357 0.077044	-0.036709 -0.062863	0.06832 0.06688		0.0068 0.0078
565	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	41.33400 3.57800	10.00	0.93	0.67	10	KLC1 AZN	0.052914 0.083392	-0.022432 -0.055432	0.07036 0.07212		0.0030 0.0042

Tabela B.2a (continuação)

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
566	FCPNPL	909 7	DIOXIDO DE CARBONO N-PENTANO	38.95500 0.29600	4.50	0.91	0.59	12	KLC1 AZN	0.042815 0.082020	-0.015741 -0.048303	0.24587 0.18689		0.0030 0.0033
561	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	39.05800 5.44700	4.44	0.91	0.75	12	KLC1 AZN	0.049661 0.076979	-0.046750 -0.067696	0.07407 0.05026		0.0016 0.0046
700	FCPNPL	909 2	DIOXIDO DE CARBONO ETANO	49.96300 30.38700	10.00	0.93	0.93	18	KLC1 AZN	0.171303 0.199060	0.088769 0.103430	0.33381 0.36323		0.0026 0.0029
701	FCPNPL	909 2	DIOXIDO DE CARBONO ETANO	56.35600 34.05500	15.00	0.95	0.94	17	KLC1 AZN	0.186991 0.231956	0.097459 0.137923	0.46966 0.46113		0.0024 0.0031
702	FCPNPL	909 2	DIOXIDO DE CARBONO ETANO	60.53100 36.27400	18.00	0.96	0.95	18	KLC1 AZN	0.236860 0.275669	0.160878 0.190074	0.72207 0.87631		0.0047 0.0046
703	FCPNPL	909 2	DIOXIDO DE CARBONO ETANO	63.33700 37.93500	20.00	0.96	0.96	13	KLC1 AZN	0.233428 0.274754	0.148718 0.177650	0.41707 0.48434		0.0042 0.0044
711	FCPNPL	909 7	DIOXIDO DE CARBONO N-PENTANO	38.95500 0.29600	4.50	0.91	0.59	12	KLC1 AZN	0.042811 0.082021	-0.015744 -0.048303	0.24586 0.18689		0.0030 0.0033
704	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	39.05800 5.44700	4.44	0.91	0.75	12	KLC1 AZN	0.049661 0.076791	-0.046751 -0.067928	0.07406 0.04962		0.0016 0.0046
705	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	59.35600 8.61800	21.11	0.97	0.80	17	KLC1 AZN	0.086808 0.113202	-0.002475 -0.020581	0.10381 0.13830		0.0032 0.0050
574	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	11.65200 0.30300	4.44	0.74	0.59	9	KLC1 AZN	0.006714 0.046843	-0.002011 -0.015245	0.13227 0.05518		0.0024 0.0021
575	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	27.16500 1.08200	37.78	0.83	0.66	9	KLC1 AZN	0.004672 0.053349	0.005213 -0.001861	0.14852 0.11467		0.0073 0.0069
576	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	53.70300 2.93000	71.11	0.92	0.73	9	KLC1 AZN	0.013446 0.078865	0.012430 0.033926	0.29465 0.40095		0.0173 0.0152
571	FCPNPL	1922 3	SULFETO DE HIDROGENIO N-PROPANO	27.57900	67.78 51.11	0.87 0.91	0.88 0.92	4	KLC1 AZN	-0.196627 -0.100362	0.000000 0.000000		1.95 2.23	0.0316 0.0316
572	FCPNPL	1922 3	SULFETO DE HIDROGENIO N-PROPANO	34.47300	82.22 62.78	0.90 0.95	0.91 0.96	3	KLC1 AZN	0.695577 0.708568	0.825496 0.859566		1.92 1.76	0.0001 0.0000
573	FCPNPL	1922 3	SULFETO DE HIDROGENIO N-PROPANO	41.36800	93.89 70.00	0.92 0.98	0.93 0.99	4	KLC1 AZN	0.530039 0.544468	0.667262 0.702903		1.91 1.90	0.0025 0.0032
745	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	11.65200 0.30300	4.44	0.74	0.59	9	KLC1 AZN	0.006714 0.046838	-0.002011 -0.015249	0.13227 0.05519		0.0024 0.0021
746	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	27.16500 1.08200	37.78	0.83	0.66	9	KLC1 AZN	0.004671 0.053348	0.005213 -0.001861	0.14852 0.11468		0.0073 0.0069
747	FCPNPL	1922 7	SULFETO DE HIDROGENIO N-PENTANO	53.70300 2.93000	71.11	0.92	0.73	9	KLC1 AZN	0.013445 0.078865	0.012429 0.033926	0.29470 0.40096		0.0173 0.0152
MEDIA GLOBAL								990				0.17133 0.17207	1.2 1.16	0.0039 0.0038

**Tabela B.2b Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários  
Altas Pressões, porém Subcríticos  
Sistemas Contendo Substâncias Polares**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTANCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
567	FCPFTP	909 1101	DIOXIDO DE CARBONO METANOL	4.25500 1.01300	-60.00	0.70	0.42	4	KLC1 AZN	0.043406 0.061936	0.032325 0.033548	0.06901 0.07037		0.0009 0.0008
568	FCPFTP	909 1101	DIOXIDO DE CARBONO METANOL	8.30900 1.01300	-45.00	0.75	0.45	7	KLC1 AZN	0.045645 0.064763	0.031607 0.031903	0.02981 0.02557		0.0007 0.0006
569	FCPFTP	909 1101	DIOXIDO DE CARBONO METANOL	11.65200 1.01300	-36.00	0.78	0.46	9	KLC1 AZN	0.045416 0.063770	0.030483 0.028741	0.07878 0.08869		0.0007 0.0007
570	FCPFTP	909 1101	DIOXIDO DE CARBONO METANOL	15.19900 1.01300	-26.00	0.81	0.48	10	KLC1 AZN	0.021119 0.023881	0.005341 -0.012358	0.41333 0.60597		0.0009 0.0009
578	FCPFTP	1922 1921	SULFETO DE HIDROGENIO AGUA *	23.44200 17.23700	50.00	0.87	0.50	5 2 2	KLC1 AZN	-0.213228 -0.129460	-0.147402 -0.091958	0.23971 0.13906		0.0003 0.0004
579*	FCPFTP	1922 1921	SULFETO DE HIDROGENIO AGUA	23.44200 17.23700	70.00	0.92	0.53	5	KLC1 AZN	-0.126166 -0.037215	-0.088933 -0.036143	0.12286 0.03692		0.0000 0.0000
580	FCPFTP	1922 1921	SULFETO DE HIDROGENIO AGUA	23.44200 17.23700	90.00	0.97	0.56	5	KLC1 AZN	-0.056187 0.020218	-0.043108 -0.004295	0.09564 0.04057		0.0026 0.0028
599	FTPFTP	1102 1921	ETANOL AGUA	3.37200 1.04100	100.00	0.73	0.58	16	KLC1 AZN	-0.064614 -0.063558	0.059692 0.059699	0.47515 0.47134		0.0447 0.0447
600	FTPFTP	1102 1921	ETANOL AGUA	9.34540 3.43900	150.00	0.82	0.65	14	KLC1 AZN	-0.266650 -0.271306	-0.119532 -0.127198	0.74289 0.74754		0.0332 0.0343
802	FTPFCP	1101 1052	METANOL METIL ETIL CETONA	6.66612	129.20 119.20	0.77 0.78	0.73 0.75	10	KLC1 AZN	0.174812 0.172502	0.245219 0.245402		5.56 5.57	0.0311 0.0308
549	NPLFTP	2 1101	ETANO METANOL	41.24400 10.93800	25.00	0.98	0.58	5	KLC1 AZN	-0.016327 0.015190	-0.026720 -0.016322	0.84179 0.93605		0.0025 0.0036
583	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	17.82300 0.32300	51.85	0.88	0.63	18	KLC1 AZN	0.015137 0.030670	-0.002274 -0.002980	0.37925 0.39591		0.0099 0.0097
584	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	29.50300 0.95600	76.85	0.95	0.68	14	KLC1 AZN	-0.009952 0.012458	-0.021552 -0.017589	0.48786 0.50398		0.0073 0.0071
MÉDIA GLOBAL									121			0.33967 0.35663	5.56 5.57	0.0112 0.0113

**Tabela B.2c Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários com EEC ABT**  
**Altas Pressões, porém Subcríticos**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	Δy
504	NPLNPL	905 1	NITROGENIO METANO	13.78900 1.01400	-162.22	0.88	0.58	6	KLC1 AZN ABT	0.024540 0.037349 0.038865	0.007539 0.005775 0.007573	0.04888 0.03598 0.04725	0.0051 0.0047 0.0047
514	NPLNPL	1 201	METANO ETENO	13.01000 2.91300	-113.94	0.84	0.56	16	KLC1 AZN ABT	0.009740 0.024999 0.028411	-0.002251 -0.000347 0.006760	0.04352 0.04150 0.04234	0.0020 0.0020 0.0023
515	NPLNPL	1 201	METANO ETENO	21.13900 1.95900	-104.50	0.88	0.60	45	KLC1 AZN ABT	0.002953 0.023646 0.032575	-0.007984 -0.000058 0.011528	0.09061 0.08688 0.07648	0.0029 0.0032 0.0044
538	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO DE CARBONO	14.18500 9.52400	-41.60	0.82	0.76	12	KLC1 AZN ABT	0.032428 0.042405 0.029531	-0.010837 -0.016040 -0.026355	0.06912 0.06780 0.03328	0.0037 0.0041 0.0047
539	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO DE CARBONO	26.19200 19.55500	-20.20	0.90	0.83	15	KLC1 AZN ABT	0.085171 0.097744 0.077372	0.055785 0.060478 0.049459	0.05547 0.06400 0.06541	0.0029 0.0030 0.0041
MÉDIA GLOBAL									94			0.06152 0.05923 0.05295	0.0033 0.0034 0.004



**Tabela B.3a Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários Altas Pressões Supercríticas**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPts	EEC	ka12	kb12	AP(bar)	ΔT(°C)	Δy
799	NPLFCP	914 1	ARGÔNIO METANO	50.98600 18.83600	-109.15	1.09	0.86	13	KLC1 AZN	0.047166 0.028056	0.020728 0.020072	0.65846 0.13966		0.0034 0.0074
708	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	75.49700 3.55100	37.78	1.02	0.73	21 21 20	KLC1 AZN	0.080350 0.122304	0.006442 -0.012875	0.58132 0.28340		0.0045 0.0039
709	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	81.66300 8.31500	71.11	1.13	0.81	19	KLC1 AZN	0.115565 0.145324	0.021484 0.006038	1.09609 0.26671		0.0068 0.0058
710	FCPNPL	909 5	DIOXIDO DE CARBONO N-BUTANO	75.15200 16.63000	104.44	1.24	0.89	14	KLC1 AZN	0.151385 0.165840	0.030504 0.008325	0.51328 0.18062		0.0097 0.0062
712	FCPNPL	909 7	DIOXIDO DE CARBONO N-PENTANO	73.84200 1.05500	37.89	1.02	0.66	15	KLC1 AZN	0.062943 0.103518	0.013182 -0.018990	0.99002 0.36450		0.0043 0.0071
713	FCPNPL	909 7	DIOXIDO DE CARBONO N-PENTANO	92.18200 2.89600	71.00	1.13	0.73	16	KLC1 AZN	0.176815 0.118271	0.104780 -0.012022	2.14213 0.67859		0.0165 0.0169
706	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	69.11900 13.01000	37.78	1.02	0.84	19 19 17	KLC1 AZN	0.124545 0.158004	0.036025 0.035988	0.49800 0.30079		0.0042 0.0061
707	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	68.94700 18.85700	54.44	1.08	0.89	16 16 15	KLC1 AZN	0.153513 0.170237	0.050200 0.041668	0.46263 0.23642		0.0049 0.0043
793	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	40.01100	95.60 7.10	0.92 1.21	0.76 1.00	11	KLC1 AZN	0.146075 0.161508	0.109249 0.119735		1.55 1.25	0.0224 0.0224
794	FCPNPL	909 3	DIOXIDO DE CARBONO N-PROPANO	46.67900	95.80 15.00	0.95 1.21	0.78 1.00	11	KLC1 AZN	0.164272 0.174534	0.110593 0.118739		2.31 1.43	0.0168 0.0158
718	FCPFCEP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	41.36800	54.44 8.33	0.93 1.08	0.75 0.88	10	KLC1 AZN	0.081973 0.093559	-0.012181 -0.022197		1.65 0.94	0.0079 0.0062
719	FCPFCEP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	55.15800	65.56 20.00	0.96 1.11	0.78 0.91	10	KLC1 AZN	0.118390 0.109130	0.028973 -0.008052		1.80 1.33	0.0114 0.0086
720	FCPFCEP	909 1922	DIOXIDO DE CARBONO SULFETO DE HIDROGENIO	68.94700	76.67 29.44	0.99 1.15	0.81 0.94	10	KLC1 AZN	0.190476 0.172672	0.128706 0.116565		1.33 0.99	0.0065 0.0056
715	FCPNPL	909 502	DIOXIDO DE CARBONO TOLUENO	77.42700 3.33700	38.11	1.02	0.53	8	KLC1 AZN	0.029134 0.069262	0.007404 -0.029345	0.51445 0.48692		0.0013 0.0007
716	FCPNPL	909 502	DIOXIDO DE CARBONO TOLUENO	123.07000 3.76500	79.44	1.16	0.60	10	KLC1 AZN	0.077559 0.072890	0.039875 -0.034987	1.63754 0.69277		0.0120 0.0025
717	FCPNPL	909 502	DIOXIDO DE CARBONO TOLUENO	152.92400 4.02700	120.56	1.29	0.67	8	KLC1 AZN	0.061323 0.088523	-0.020070 -0.017059	5.44174 1.04761		0.0233 0.0079
736	NPLNPL	2 17	ETANO N-HEPTANO	13.79000	221.40 -20.60	0.83 1.62	0.47 0.92	11	KLC1 AZN	-0.170973 -0.081318	-0.134451 -0.095932		5.11 3.93	0.0096 0.0033
737	NPLNPL	2 17	ETANO N-HEPTANO	27.58000	224.20 6.10	0.91 1.63	0.52 0.92	10	KLC1 AZN	-0.054088 -0.018727	-0.072022 -0.042560		6.79 2.80	0.0183 0.0042
741	NPLNPL	2 17	ETANO N-HEPTANO	82.74100	168.90 101.70	1.23 1.45	0.69 0.82	6 2 6	KLC1 AZN	0.008520 0.038960	-0.054018 -0.014174		0.00 1.58	0.1114 0.0043
734	NPLNPL	2 11	ETANO N-HEXANO	64.67200 0.93800	65.56	1.11	0.67	15	KLC1 AZN	0.152742 0.087716	0.199863 0.131415	0.86503 0.56943		0.0104 0.0070
735	NPLNPL	2 11	ETANO N-HEXANO	79.01300 4.11600	121.11	1.29	0.78	14	KLC1 AZN	0.184149 0.002090	0.198620 0.043873	1.39642 3.50059		0.0290 0.0129
731	NPLNPL	2 7	ETANO N-PENTANO	63.67300 2.93000	71.11	1.13	0.73	15	KLC1 AZN	0.051904 0.016460	0.054827 0.013928	1.72158 0.55161		0.0158 0.0084
732	NPLNPL	2 7	ETANO N-PENTANO	68.25800 6.54300	104.44	1.24	0.80	15	KLC1 AZN	0.090520 0.043808	0.067952 0.037280	0.97645 0.44668		0.0131 0.0071
733	NPLNPL	2 7	ETANO N-PENTANO	65.84400 12.79700	137.78	1.35	0.87	13	KLC1 AZN	0.144434 0.071494	0.094209 0.046373	0.80482 0.45043		0.0162 0.0056

Tabela B.3a (continuação)

nSis	TIPO SIS	nDIPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
728	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO_DE_HIDROGENIO	27.57900	38.28 4.89	0.91 1.02	074 083	4	KLC1 AZN	0.073422 0.097701	0.000000 0.000000		0.60 0.46	0.0006 0.0006
729	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO_DE_HIDROGENIO	34.47300	48.72 15.00	0.94 1.05	077 086	4	KLC1 AZN	0.074879 0.101023	0.000000 0.000000		0.46 0.21	0.0009 0.0010
730	NPLFCP	2 1922	ETANO SULFETO_DE_HIDROGENIO	41.36800	57.61 23.67	0.97 1.08	079 089	4	KLC1 AZN	0.072127 0.097679	0.000000 0.000000		0.41 0.17	0.0012 0.0012
723	NPLNPL	201 5	ETENO N-BUTANO	64.53400 4.88100	48.89	1.14	076	10 10 9	KLC1 AZN	0.121320 0.072403	0.066449 0.005039	1.03832 0.32135		0.0097 0.0199
724	NPLNPL	201 5	ETENO N-BUTANO	67.01600 8.27400	71.11	1.22	081	11	KLC1 AZN	0.158350 0.093787	0.074225 -0.004293	0.50214 0.54854		0.0250 0.0389
725	NPLNPL	201 5	ETENO N-BUTANO	65.08600 13.37600	93.33	1.30	086	10	KLC1 AZN	0.160363 0.116763	0.011906 -0.037672	0.55430 0.40018		0.0087 0.0202
796	NPLFCP	1 909	METANO DIOXIDO_DE_CARBOÑO	58.26000 42.19600	-63.00	1.10	069	11	KLC1 AZN	0.091081 0.084884	0.002003 -0.010756	2.62241 0.36775		0.0094 0.0025
779	NPLNPL	908 2	MONOXIDO_DE_CARBOÑO ETANO	93.07800 13.78900	-100.00	1.30	057	5	KLC1 AZN	-0.003407 -0.021171	-0.021487 -0.039740	1.67352 0.81272		0.0248 0.0193
780	NPLNPL	908 2	MONOXIDO_DE_CARBOÑO ETANO	117.21000 8.61800	-50.00	1.68	073	10 10 9	KLC1 AZN	0.066205 -0.013830	0.018621 -0.034611	1.22614 0.70615		0.0215 0.0270
781	NPLNPL	908 2	MONOXIDO_DE_CARBOÑO ETANO	103.42000 27.57900	-25.00	1.87	081	5	KLC1 AZN	0.081605 -0.000956	0.005472 -0.027309	0.67439 0.80978		0.0169 0.0157
785	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	137.89400 13.78900	-125.00	1.11	040	5	KLC1	-0.018335	-0.019614	0.90737		0.0027
786	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	151.68300 68.94700	-100.00	1.30	047	4	KLC1 AZN	-0.008713 0.008649	-0.016561 -0.031878	2.44006 1.07798		0.0062 0.0004
787	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	103.42000 34.47300	-75.00	1.49	054	3	KLC1 AZN	0.067052 0.095687	0.040650 0.032269	4.75453 5.63572		0.0017 0.0012
788	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	137.89400 68.94700	-50.00	1.68	060	3 1 3	KLC1 AZN	-0.330211 0.056830	0.002212 0.015769	0.80438 3.64188		0.7898 0.0085
789	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	137.89400 34.47300	-25.00	1.87	067	5	KLC1 AZN	0.048159 0.008888	0.000493 -0.026656	1.34286 0.58919		0.0044 0.0038
790	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	137.89400 13.78900	0.00	2.05	074	5	KLC1 AZN	0.045418 -0.010777	-0.021392 -0.045267	1.07750 1.06664		0.0111 0.0123
791	NPLNPL	908 3	MONOXIDO_DE_CARBOÑO N-PROPANO	137.89400 27.57900	25.00	2.24	081	5 1 5	KLC1 AZN	-0.596637 0.020202	-0.024770 -0.029700	0.61284 0.27941		0.5040 0.0221
783	NPLFCP	908 1922	MONOXIDO_DE_CARBOÑO SULFETO_DE_HIDROGENIO	226.45800 2.55300	-40.00	1.75	062	10 9 10	KLC1 AZN	0.184647 0.144154	0.063719 0.027750	3.27534 11.20359		0.1393 0.1236
784	NPLFCP	908 1922	MONOXIDO_DE_CARBOÑO SULFETO_DE_HIDROGENIO	193.68000 7.59900	-10.00	1.98	070	11	KLC1 AZN	0.159442 0.087941	0.013146 -0.028765	9.48526 4.89214		0.0422 0.0400
761	NPLNPL	5 17	N-BUTANO N-HEPTANO	39.64500 6.89500	165.56	1.03	081	7	KLC1 AZN	0.003010 0.022422	0.007492 0.028571	0.99020 0.21561		0.0058 0.0009
762	NPLNPL	5 17	N-BUTANO N-HEPTANO	39.64500 13.78900	182.22	1.07	084	6	KLC1 AZN	0.040734 0.030444	0.032369 0.035803	1.32177 0.12129		0.0075 0.0014
763	NPLNPL	5 17	N-BUTANO N-HEPTANO	39.64500 13.78900	198.89	1.11	087	6	KLC1 AZN	0.035929 0.038098	0.036597 0.044809	1.32673 0.04615		0.0081 0.0012
759	NPLNPL	3 501	N-PROPANO BENZENO	51.71000 4.46100	137.78	1.11	073	16	KLC1 AZN	0.072922 0.007782	0.045102 -0.016521	0.58499 0.34552		0.0094 0.0032
760	NPLNPL	3 501	N-PROPANO BENZENO	58.60500 8.68700	171.11	1.20	079	16	KLC1 AZN	0.118899 0.010239	0.076035 -0.013324	0.56011 0.11965		0.0169 0.0082

Tabela B.3a (continuação)

nSIs	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
755	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	44.05700 2.38900	101.85	1.01	0.73	13	KLC1 AZN	0.017299 0.023827	0.005640 -0.003336	0.92024 0.81166		0.0101 0.0083
756	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	51.15900 5.22200	126.85	1.08	0.78	14	KLC1 AZN	0.089375 0.054672	0.069553 0.035141	1.24918 0.28164		0.0240 0.0167
757	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	56.81300 10.25200	151.85	1.15	0.83	13	KLC1 AZN	0.154485 0.001191	0.136226 -0.017576	0.81438 1.23218		0.0558 0.0281
758	NPLFTP	3 1102	N-PROPANO ETANOL	60.67400 18.34000	176.85	1.22	0.88	10	KLC1 AZN	0.089172 -0.014517	0.068032 -0.001000	2.27368 1.38097		0.0394 0.0241
750	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	41.36800 6.54600	104.44	1.02	0.80	13	KLC1 AZN	0.044666 0.042722	0.042322 0.032372	0.38621 0.19593		0.0069 0.0064
751	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	44.81600 9.28100	121.11	1.07	0.84	11	KLC1 AZN	0.088873 0.058464	0.074637 0.052760	0.64252 0.22850		0.0082 0.0043
752	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	44.81600 12.79200	137.78	1.11	0.87	11	KLC1 AZN	0.105465 0.050490	0.073352 0.030387	0.40491 0.09131		0.0087 0.0057
753	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	41.36800 17.21800	154.44	1.16	0.91	9	KLC1 AZN	0.160309 0.081320	0.133582 0.077023	0.44350 0.44373		0.0192 0.0161
754	NPLNPL	3 7	N-PROPANO N-PENTANO	41.36800 22.71500	171.11	1.20	0.95	7	KLC1 AZN	0.171677 0.131239	0.111399 0.116816	0.29270 0.17751		0.0098 0.0127
721	NPLFCP	905 909	NITROGENIO DIOXIDO_DE_CARBONO	167.25800 32.08000	-50.00	1.77	0.73	8	KLC1 AZN	0.078237 -0.058862	0.019521 -0.049167	6.95153 0.54317		0.0171 0.0208
798	NPLFCP	905 909	NITROGENIO DIOXIDO_DE_CARBONO	123.41200 31.98800	-3.15	2.14	0.89	34	KLC1 AZN	0.075298 0.014395	-0.068362 0.004533	0.80540 2.15184		0.0058 0.0164
742	NPLNPL	905 2	NITROGENIO ETANO	131.94300 2.18100	-73.15	1.59	0.65	10	KLC1 AZN	0.052247 -0.013298	-0.010627 -0.042105	0.73843 0.61379		0.0169 0.0060
743	NPLNPL	905 2	NITROGENIO ETANO	124.76000 7.00400	-43.15	1.82	0.75	10	KLC1 AZN	0.089528 -0.000128	-0.018444 -0.052660	0.44354 0.55799		0.0058 0.0061
744	NPLNPL	905 2	NITROGENIO ETANO	100.55300 17.12400	-13.15	2.06	0.85	8	KLC1 AZN	0.110257 0.009209	-0.044855 -0.061576	0.60604 0.29103		0.0028 0.0065
722	NPLNPL	905 201	NITROGENIO ETENO	110.38200 4.54300	-73.15	1.59	0.71	8	KLC1 AZN	0.073062 0.011455	-0.036198 -0.069058	0.25916 0.20357		0.0188 0.0065
768	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	137.89400 13.78900	-130.00	1.14	0.39	6	KLC1 AZN	0.020587 0.024840	-0.011410 -0.040229	1.88927 3.17425		0.0008 0.0002
770	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	137.89400 13.78900	-75.00	1.57	0.54	6	KLC1 AZN	0.093402 0.068265	0.027380 -0.008901	5.26799 1.68889		0.0024 0.0009
771	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	137.89400 13.78900	-50.00	1.77	0.60	6	KLC1 AZN	0.102876 0.058823	0.017195 -0.020280	5.43623 2.24607		0.0033 0.0015
772	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	137.89400 13.78900	-25.00	1.97	0.67	6	KLC1 AZN	0.100344 0.046238	0.001159 -0.026722	2.00456 0.56056		0.0025 0.0011
774	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	137.89400 13.78900	25.00	2.36	0.81	6	KLC1 AZN	0.112189 0.007090	-0.045036 -0.074181	0.32853 0.62296		0.0086 0.0047
775	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	124.10500 41.36800	50.00	2.56	0.87	4	KLC1 AZN	0.101504 -0.026921	-0.097773 -0.120286	0.32347 0.37362		0.0090 0.0074
776	NPLFCP	905 3	NITROGENIO N-PROPANO	82.73600 41.36800	70.00	2.72	0.93	4	KLC1 AZN	0.097130 -0.056653	-0.140001 -0.153513	0.28354 0.30641		0.0081 0.0055
766	NPLFCP	905 1922	NITROGENIO SULFETO_DE_HIDROGENIO	206.84100 20.68400	26.89	2.38	0.80	12	KLC1 AZN	0.218101 0.113791	-0.014105 -0.049553	9.07167 4.00211		0.0157 0.0094
767	NPLFCP	905 1922	NITROGENIO SULFETO_DE_HIDROGENIO	206.84100 34.68000	48.72	2.55	0.86	12	KLC1 AZN	0.210210 0.081482	-0.043382 -0.074587	6.49820 2.90338		0.0118 0.0065
748	FCPNPL	1922 7	SULFETO_DE_HIDROGENIO N-PENTANO	89.76900 6.54300	104.44	1.01	0.80	15	KLC1 AZN	0.083881 0.105587	0.083717 0.066232	0.67893 0.50104		0.0107 0.0095
749	FCPNPL	1922 7	SULFETO_DE_HIDROGENIO N-PENTANO	85.83900 12.79700	137.78	1.10	0.87	13	KLC1 AZN	0.152117 0.172600	0.108201 0.117618	1.27296 0.32762		0.0025 0.0050
MÉDIA GLOBAL												1.83251 0.96927	2.2 1.35	0.0122 0.0089

**Tabela B.3b Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Binários com EEC ABT**  
**Altas Pressões Supercríticos**

nSis	TIPO SIS	nDIP R	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	nPtos	EEC	ka12	kb12	ΔP(bar)	Δy
799	NPLFCP	914 1	ARGONIO METANO	50.98600 18.83600	-109.15	1.09	0.86	13	KLC1 AZN ABT	0.047166 0.028056 0.075884	0.020728 0.020072 0.067402	0.65846 0.13966 0.18814	0.0054 0.0074 0.0091
797	NPLFCP	201 909	ETENO DIOXIDO_DE_CARBONO	10.62500 6.77900	-50.00	0.79	0.73	10	KLC1 AZN ABT	0.046893 0.067089 0.054758	0.013132 0.022193 0.015146	0.05267 0.03403 0.03259	0.0012 0.0015 0.0008
796	NPLFCP	1 909	METANO DIOXIDO_DE_CARBONO	58.26000 42.19600	-63.00	1.10	0.69	11	KLC1 AZN ABT	0.091081 0.084884 0.131872	0.002003 -0.010756 0.049944	2.62241 0.36775 0.94493	0.0094 0.0025 0.0094
721	NPLFCP	905 909	NITROGENIO DIOXIDO_DE_CARBONO	167.25800 32.08000	-50.00	1.77	0.73	8	KLC1 AZN ABT	0.078237 -0.058862 0.038991	0.019521 -0.049167 -0.055143	6.95153 0.54317 1.30138	0.0171 0.0208 0.0463
798	NPLFCP	905 909	NITROGENIO DIOXIDO_DE_CARBONO	123.41200 31.98800	-3.15	2.14	0.89	34 33 33	KLC1 AZN ABT	0.075298 0.014395 0.089270	-0.068362 0.004533 -0.043956	0.80340 2.15184 0.48357	0.0058 0.0164 0.0240
MÉDIA GLOBAL								76				2.21809 0.64729 0.59012	0.0078 0.0097 0.0179

**Tabela B.4 Resultados de Cálculos de Ponto de Bolha Sistemas Ternários**  
**Baixas Pressões**

nSis	TIPO SIS	nDIPPR	SUBSTÂNCIAS	Faixa de P (bar)	Faixa de T (°C)	Tr <sub>1</sub>	Tr <sub>2</sub>	Tr <sub>3</sub>	nPtos	EEC	ka12 ka13 ka23	kb12 kb13 kb23	ΔP(bar)	ΔT(°C)	Δy
1001	FCPFTPFTP	1051 1101 1102	ACETONA METANOL ETANOL	1.01325	76.50 56.00	0.65 0.69	0.64 0.68	0.64 0.68	83	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.165035 -0.055791 0.010619 0.163535 -0.064819 0.013906	0.185214 -0.073818 0.017051 0.180711 -0.090949 0.020285		0.30  0.31  0.30	0.0052  0.0052  0.0052
1002	FCPFTPFTP	1051 1521 1101	ACETONA CLOROFORMIO METANOL	1.01325	68.80 56.00	0.65 0.67	0.61 0.64	0.64 0.67	36	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.198408 0.520473 -0.364124 0.009563 0.479925 -0.212350	0.191590 0.628074 -0.327395 -0.027199 0.614785 -0.133176		2.48  2.36  0.71	0.0510  0.0514  0.0159
1003	FCPFTPFTP	1051 1101 1921	ACETONA METANOL AGUA	1.01325	72.80 56.00	0.65 0.68	0.64 0.67	0.51 0.53	54	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.088394 0.035203 -0.073777 0.088103 0.034677 -0.072872	0.107365 0.216272 -0.007134 0.103585 0.216500 -0.008242		0.49  0.49  1.09	0.0102  0.0102  0.01224
1005	FTPFTPFCP	1102 1921 1312	ETANOL AGUA METIL_ACETATO	2.05060 0.77197	80.00	0.69	0.55	0.70	27	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.071484 0.151260 0.222521 0.088687 0.140874 0.192926	0.179214 0.148552 0.352930 0.194172 0.133854 0.328198	0.04914  0.05264  0.0470		0.0099  0.0095  0.0066
1006	FCPFCPFCP	11 501 507	N-HEXANO BENZENO P-XILENO	1.01325	108.50 70.10	0.68 0.75	0.61 0.68	0.56 0.62	36	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.032947 -0.078508 -0.098855 0.033576 -0.076729 -0.088076	0.031452 -0.107160 -0.113359 0.026344 -0.111820 -0.110682		0.63  0.56  0.61	0.0048  0.0047  0.0106
1007	FTPPLNPL	1772 501 17	ACETONITRILA BENZENO N-HEPTANO	0.42398 0.31564	45.00	0.58	0.57	0.59	28	KLC1  AZN  UNIQUEAC	0.256187 -0.006689 0.347127 0.055476 0.147186 0.537799	0.230858 -0.130114 0.401648 -0.012735 0.014293 0.616651	0.01893  0.01448  0.0060		0.0140  0.0139  0.0102
MÉDIA GLOBAL										264			0.03404 0.03356 0.0265	0.98 0.93 0.68	0.0159 0.0158 0.01012

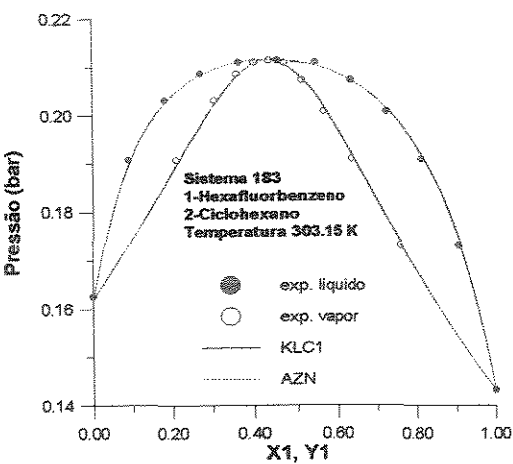


Fig. B 1a Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 183

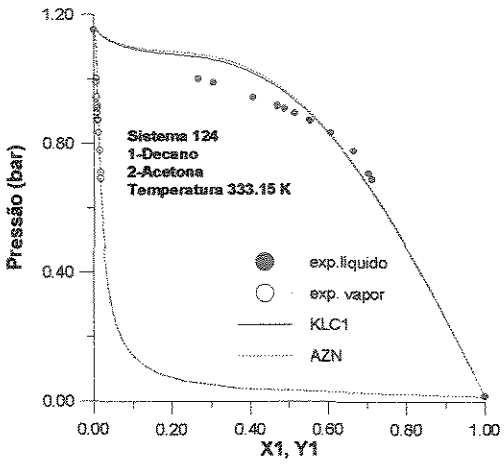


Fig. B 1b Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 124

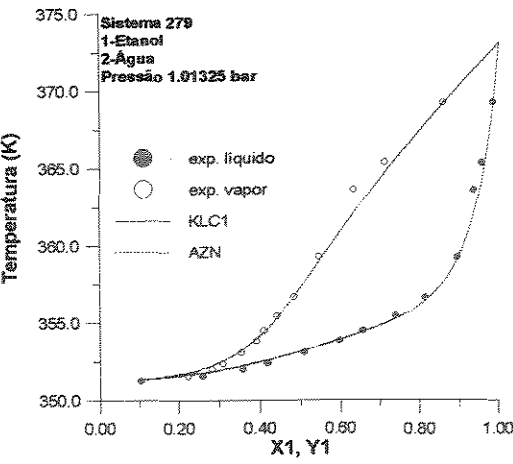


Fig. B 1c Diagrama T-x1-y1 para o Sistema 279

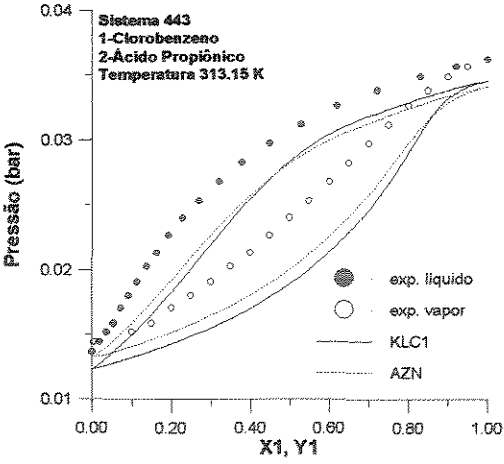


Fig. B 1d Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 442

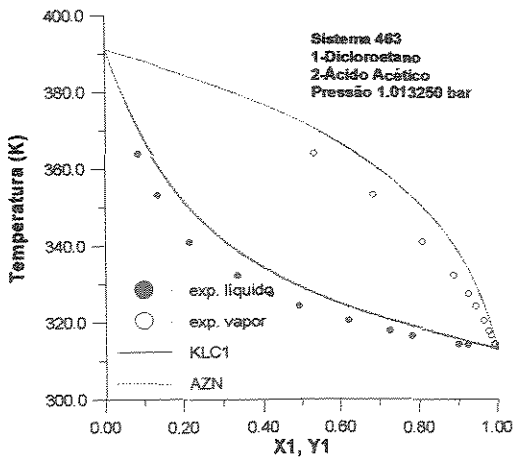


Fig. B 1e Diagrama Tx1-y1 para o Sistema 463

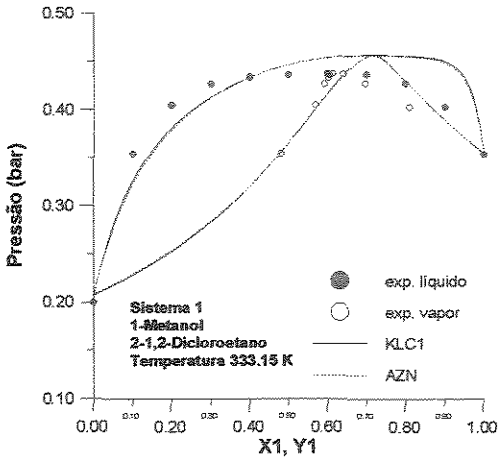


Fig. B 1f Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 1

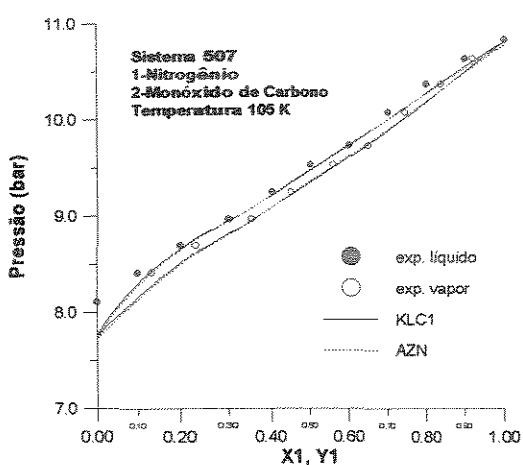


Fig. B 2a Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 507

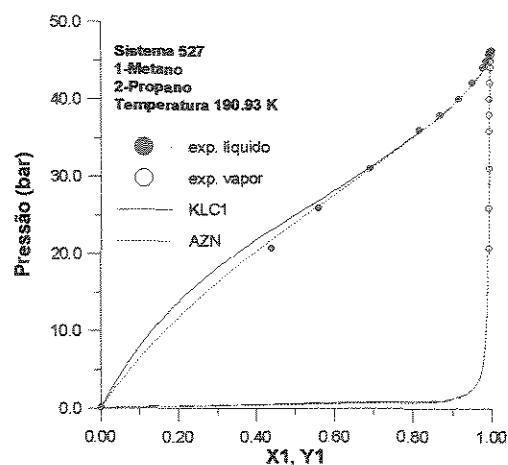


Fig. B 2b Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 527

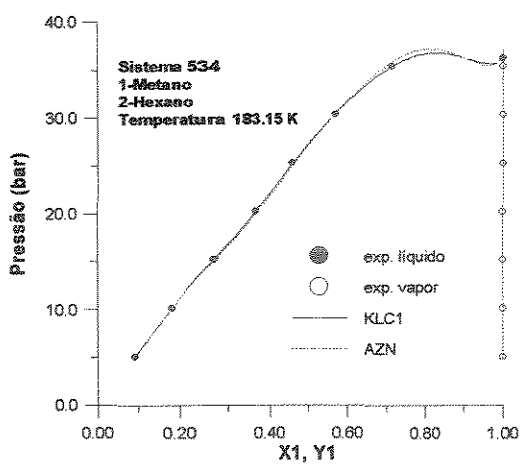


Fig. B 2c Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 534

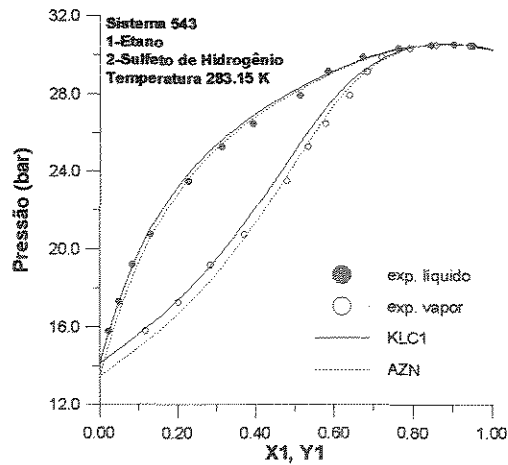


Fig. B 2d Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 543

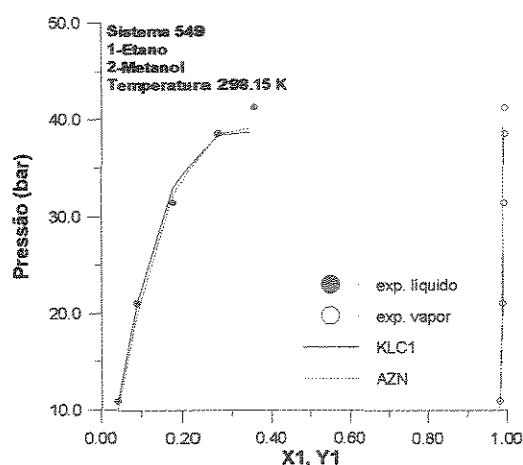


Fig. B 2e Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 549

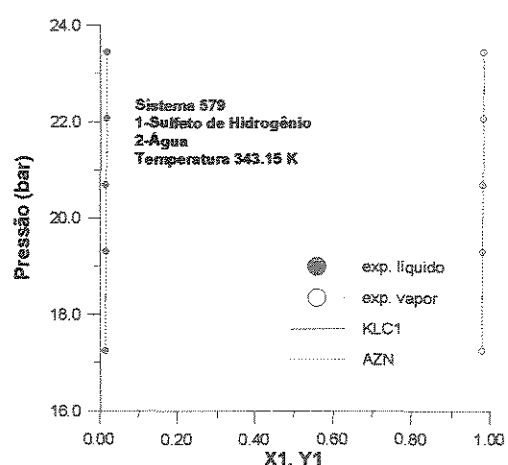


Fig. B 2f Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 579

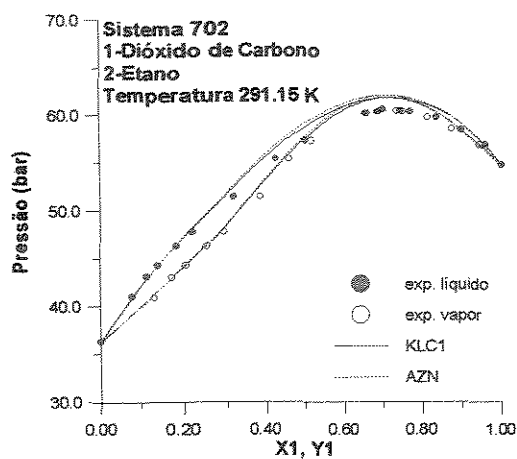


Fig. B 3a Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 702

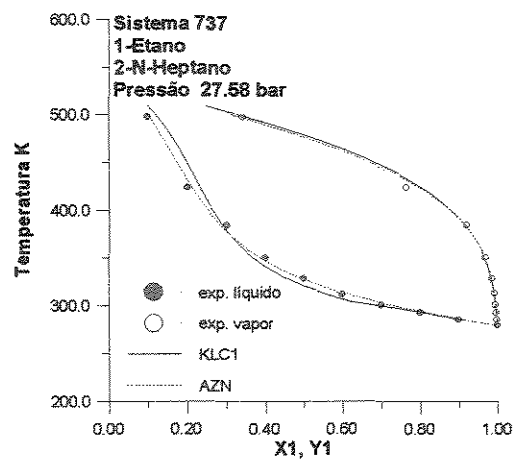


Fig. B 3b Diagrama T-x1-y1 para o Sistema 737

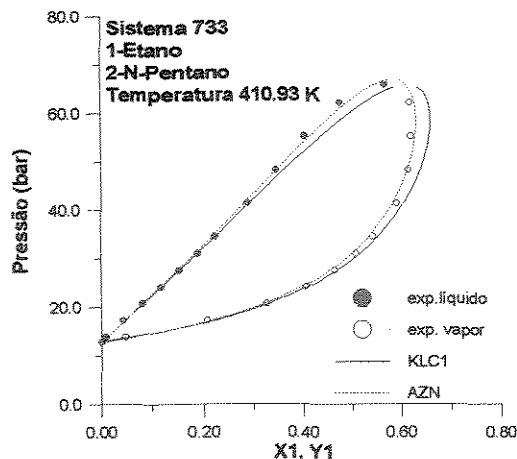


Fig. B 3c Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 733

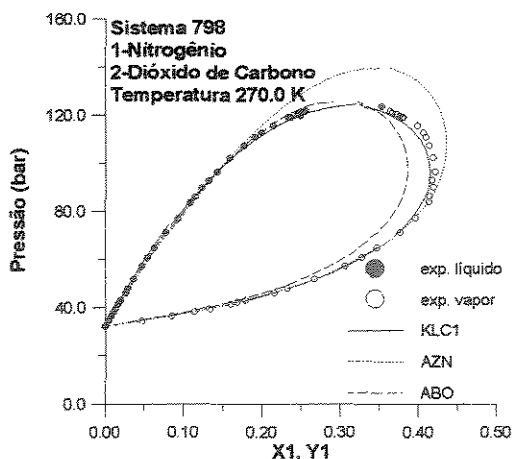


Fig. B 3d Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 798

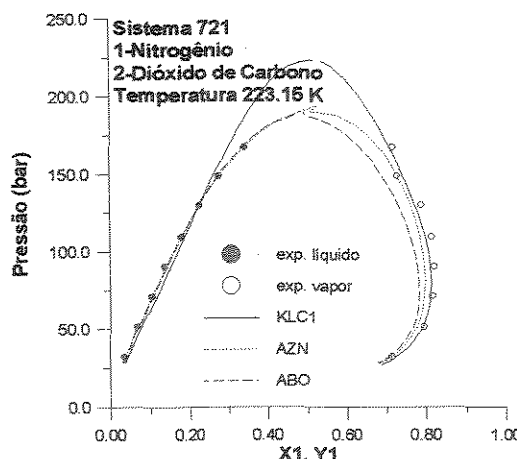


Fig. B 3e Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 721

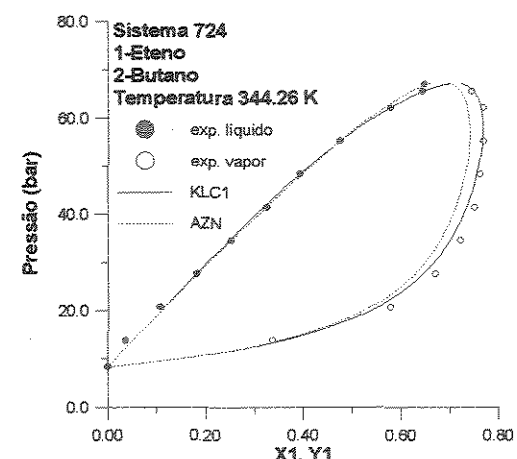


Fig. B 3f Diagrama P-x1-y1 para o Sistema 724



# Apêndice C

## C.1 Obtenção dos Termos Repulsivos a partir das expressões de volume livre.

### C.1.1 Termo Repulsivo de vdW.

O volume livre  $V^F$  de vdW é dado por:

$$V^F = V \cdot \left( \frac{V - b \cdot N/N_A}{V} \right)$$

(eq. C-1)

A relação entre o termo repulsivo e o volume livre é dado por:

$$P_{\text{REP}} = NkT \left. \frac{\partial \ln(V^F(\rho))}{\partial V} \right|_{T,N}$$

(eq. III-26)

Substituindo-se a eq. C-1 na equação III-26, tem-se:

$$P_{\text{REP}} = NkT \left. \frac{\partial \ln(V - b \cdot N/N_A)}{\partial V} \right|_{T,N}$$

(eq. C-2)

Derivando o volume livre em relação ao volume encontra-se diretamente que:

$$P_{\text{REP}} = \frac{NkT}{V - b \cdot N/N_A} = \frac{RT}{\underline{V} - b}$$

(eq. C-3)

### C.1.2 Termo Repulsivo de KLC.

O volume livre para KLC é dado por:

$$V^F = V \left( \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V} \right)^{2.8333}$$

(eq. C-4)

Substituindo-se a eq. C-4 na equação III-26, tem-se:

$$P_{\text{REP}} = NkT \frac{\partial \ln \left( V \left( \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V} \right)^{2.8333} \right)}{\partial V} \bigg|_{T,N}$$

(eq. C-5)

Desenvolvendo a derivada parcial em relação ao volume, encontra-se:

$$\frac{\partial \ln \left( V \left( \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V} \right)^{2.8333} \right)}{\partial V} \bigg|_{T,N} = \frac{1 + 2.8333 \cdot V^2 \cdot \left( \frac{1}{V} - \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V^2} \right)}{V \left( \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V} \right)}$$

(eq. C-6)

Substituindo-se este resultado na equação C-5 e simplificando, chega-se à:

$$P_{\text{REP}} = NkT \cdot \frac{\left( V + (2.8333 - 1) \cdot 0.42b \cdot \frac{N}{N_A} \right)}{V \left( \frac{V - 0.42b \cdot \frac{N}{N_A}}{V} \right)} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{(V + 0.77b)}{(V - 0.42b)}$$

(eq. C-7)

## C.2 Obtenção dos Potenciais Médios a partir das expressões de $P_{\text{ATR}}$ .

### C.2.1 Potencial Médio de vdW.

A expressão que relaciona o potencial médio  $\phi$  ao termo atrativo das equações de estado é:

$$\phi = -\frac{2}{N} \int P_{\text{ATR}} dV$$

(eq. III-36)

O termo atrativo de vdW é dado por:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{vdW}} = -\frac{a}{V^2} = -\frac{a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2}{V^2}$$

(eq. C-8)

Substituindo-se a equação C-8 em III-36, tem-se:

$$\phi^{\text{vdW}} = \frac{2}{N} \int \frac{a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2}{V^2} dV = \frac{2}{N} a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2 \int \frac{1}{V^2} dV = \frac{2a}{N_A} \left( \frac{N}{N_A} \right) \left( -\frac{1}{V} \right) = -2 \frac{a}{N_A \cdot \underline{V}}$$

(eq. C-9)

A equação C-9 pode ser rearranjada para dar o potencial médio na forma adimensional, como mostra a equação C-10.

$$-\frac{\phi^{\text{vdW}}}{2kT} = \frac{a}{kT \cdot N_A \cdot \underline{V}} = \frac{a}{RT \cdot \underline{V}}$$

(eq. C-10)

### C.2.2 Potencial Médio de PR.

O termo atrativo de PR é dado por:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{PR}} = -\frac{a}{V(V-b) + b(V-b)} = -\frac{a\left(\frac{N}{N_A}\right)^2}{V\left(V - b\frac{N}{N_A}\right) + b\frac{N}{N_A}\left(V - b\frac{N}{N_A}\right)} \quad (\text{eq. C-11})$$

Substituindo-se a equação C-11 em III-36, tem-se:

$$\phi^{\text{PR}} = \frac{2}{N} \int_{V} \frac{a\left(\frac{N}{N_A}\right)^2}{V\left(V - b\frac{N}{N_A}\right) + b\frac{N}{N_A}\left(V - b\frac{N}{N_A}\right)} dV = -2 \frac{a}{N_A \cdot 2\sqrt{2} \cdot b} \ln \left( \frac{1 + (1 + \sqrt{2}) \frac{b}{V}}{1 + (1 - \sqrt{2}) \frac{b}{V}} \right) \quad (\text{eq. C-12})$$

A equação C-12 pode ser rearranjada para dar a forma adimensional do potencial médio, como mostra a equação C-13:

$$-\frac{\phi^{\text{PR}}}{2kT} = \frac{a}{RT \cdot 2\sqrt{2} \cdot b} \cdot \ln \left( \frac{1 + (1 + \sqrt{2}) \frac{b}{V}}{1 + (1 - \sqrt{2}) \frac{b}{V}} \right) \quad (\text{eq. C-13})$$

### C.2.3 Potencial Médio de DP.

O termo atrativo de DP é dado por:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{DP}} = -\frac{a}{V^2} \cdot \left( 1 - 1.41 \cdot \left( \frac{b}{4V} \right) + 5.07 \cdot \left( \frac{b}{4V} \right)^2 \right) = -\frac{a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2}{V^2} \cdot \left( 1 - 1.41 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4V} \right) + 5.07 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4V} \right)^2 \right) \quad (\text{eq. C-14})$$

Substituindo-se a equação C-14 em III-36, tem-se:

$$\begin{aligned} \phi^{\text{DP}} &= \frac{2}{N} \int \frac{a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2}{V^2} \cdot \left( 1 - 1.41 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4V} \right) + 5.07 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4V} \right)^2 \right) dV \\ &= \frac{2}{N} \cdot a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2 \cdot \left( -\frac{1}{V} - 1.41 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4} \right) \cdot \frac{1}{-2V^2} + 5.07 \cdot \left( \frac{b \frac{N}{N_A}}{4} \right)^2 \cdot \frac{1}{-3V^3} \right) \\ &= -2 \cdot \frac{4a}{N_A b} \cdot \left( \frac{b}{4V} + \frac{1.41}{2} \cdot \left( \frac{b}{4V} \right)^2 - \frac{5.07}{-3} \cdot \left( \frac{b}{4V} \right)^3 \right) \end{aligned} \quad (\text{eq. C-15})$$

A forma adimensional do potencial médio de DP, é dada pela equação C-16:

$$-\frac{\phi^{\text{DP}}}{2kT} = \frac{4a}{RT \cdot b} \left( \frac{b}{4V} + 0.705 \cdot \left( \frac{b}{4V} \right)^2 - 1.69 \cdot \left( \frac{b}{4V} \right)^3 \right) \quad (\text{eq. C-16})$$

### C.2.4 Potencial Médio de KLC1.

O termo atrativo de KLC1 é dado por:

$$P_{\text{ATR}}^{\text{KLC1}} = -\frac{a}{\underline{V} \cdot (\underline{V} + 0.42 \cdot b)} = -\frac{a \left( \frac{N}{N_A} \right)^2}{V \cdot \left( V + 0.42 \cdot b \frac{N}{N_A} \right)}$$

(eq. C-17)

Substituindo-se a equação C-17 em III-36, tem-se:

$$\phi^{\text{KLC1}} = \frac{2}{N} \int \frac{a \frac{N^2}{N_A}}{V \cdot \left( V + 0.42 \cdot b \frac{N}{N_A} \right)} dV = -2 \frac{a}{N_A \cdot 0.42 \cdot b} \ln \left( 1 + 0.42 \cdot \frac{b}{V} \right)$$

(eq. C-18)

A forma adimensional do potencial médio de KLC1, é dada pela equação C-19:

$$-\frac{\phi^{\text{KLC1}}}{2kT} = \frac{a}{RT \cdot 0.42 \cdot b} \cdot \ln \left( 1 + 0.42 \cdot \frac{b}{V} \right)$$

(eq. C-19)

### C.3 Obtenção do sistema formado pelas equações IV-10, IV-11 e IV-12.

As equações IV-10, IV-11 e IV-12, advêm da imposição da condição de inflexão no ponto crítico (equações IV-7 e IV-8) à EEC geral na forma reduzida (eq. IV-5) e da própria equação IV-5 aplicada ao ponto crítico, ou seja, da equação IV-9.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right) \Big|_T = (P_c \cdot V_c) \cdot \left( \frac{\partial P_R}{\partial V_R} \right) \Big|_{T_R} = 0 \quad (\text{eq. IV-7})$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right) \Big|_T = (P_c \cdot V_c^2) \cdot \left( \frac{\partial^2 P_R}{\partial V_R^2} \right) \Big|_{T_R} = 0 \quad (\text{eq. IV-8})$$

$$1 = \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \hat{\nu}_c} \quad (\text{eq. IV-9})$$

Substituindo a equação IV-5 nas equações IV-7 e IV-8, tem-se:

$$\left( \frac{\partial P_R}{\partial V_R} \right) \Big|_{T_R} = \frac{T_R (2 \cdot \zeta_c^2 \cdot V_R + \hat{\alpha} \cdot \zeta_c)}{\left( (\zeta_c \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} \cdot (\zeta_c \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} \cdot (\zeta_c \cdot V_R) + \nu \right)} - \frac{T_R \left( (\zeta_c \cdot V_R)^2 + \hat{\alpha} \cdot (\zeta_c \cdot V_R) + \hat{\beta} \right) (3 \cdot \zeta_c^3 \cdot V_R^2 + 2 \cdot \hat{\lambda} \cdot \zeta_c^2 \cdot V_R + \hat{\mu} \cdot \zeta_c)}{\left( (\zeta_c \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} \cdot (\zeta_c \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} \cdot (\zeta_c \cdot V_R) + \nu \right)^2} = 0 \quad (\text{eq. C-20})$$



$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial^2 P_R}{\partial V_R^2} \right)_{T_R} &= \frac{T_R (2 \cdot \zeta_C^2)}{\left( (\zeta_C \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} (\zeta_C \cdot V_R) + \nu \right)} \\
&+ \frac{-2 \cdot T_R (2 \cdot \zeta_C^2 \cdot V_R + \hat{\alpha} \cdot \zeta_C)}{\left( (\zeta_C \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} (\zeta_C \cdot V_R) + \nu \right)^2} \cdot (3 \cdot \zeta_C^3 \cdot V_R^2 + 2 \cdot \hat{\lambda} \cdot \zeta_C^2 \cdot V_R + \hat{\mu} \cdot \zeta_C) \\
&+ \frac{2 \cdot T_R \left( (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\alpha} (\zeta_C \cdot V_R) + \hat{\beta} \right)}{\left( (\zeta_C \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} (\zeta_C \cdot V_R) + \nu \right)^3} \cdot (3 \cdot \zeta_C^3 \cdot V_R^2 + 2 \cdot \hat{\lambda} \cdot \zeta_C^2 \cdot V_R + \hat{\mu} \cdot \zeta_C)^2 \\
&- \frac{T_R \left( (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\alpha} (\zeta_C \cdot V_R) + \hat{\beta} \right)}{\left( (\zeta_C \cdot V_R)^3 + \hat{\lambda} (\zeta_C \cdot V_R)^2 + \hat{\mu} (\zeta_C \cdot V_R) + \nu \right)^2} \cdot (6 \cdot \zeta_C^3 + 2 \cdot \hat{\lambda} \cdot \zeta_C^2) \\
&= 0
\end{aligned}$$

(eq. C-21)

Fazendo nas equações C-20 e C-21:  $T_R = 1$ ,  $V_R = 1$ , e denotando os parâmetros em  $T=T_C$  tem-se:

$$\frac{(2 \cdot \zeta_C^2 + \hat{\alpha}_C \cdot \zeta_C)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)} - \frac{(\zeta_C^2 + \hat{\alpha}_C \cdot \zeta_C + \hat{\beta}_C) \cdot (3 \cdot \zeta_C^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)^2} = 0$$

(eq. C-22)

$$\begin{aligned}
&\frac{(2 \cdot \zeta_C^2)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)} + \frac{-2 \cdot (2 \cdot \zeta_C^2 + \hat{\alpha}_C \cdot \zeta_C)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)^2} \cdot (3 \cdot \zeta_C^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C) \\
&+ \frac{2 \cdot (\zeta_C^2 + \hat{\alpha}_C \cdot \zeta_C + \hat{\beta}_C)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)^3} \cdot (3 \cdot \zeta_C^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C)^2 \\
&- \frac{(\zeta_C^2 + \hat{\alpha}_C \cdot \zeta_C + \hat{\beta}_C)}{(\zeta_C^3 + \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2 + \hat{\mu}_C \cdot \zeta_C + \nu_C)^2} \cdot (6 \cdot \zeta_C^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_C \cdot \zeta_C^2) = 0
\end{aligned}$$

(eq. C-23)

Multiplicando as equações C-22 e C-23 por  $(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)$ :

$$(2 \cdot \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c) - \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \cdot (3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c) = 0 \quad (\text{eq. C-24})$$

$$\begin{aligned} (2 \cdot \zeta_c^2) + \frac{-2 \cdot (2 \cdot \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c)}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \cdot (3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c) \\ + 2 \cdot \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \cdot \frac{(3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c)^2}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \\ - \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \cdot (6 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2) = 0 \end{aligned} \quad (\text{eq. C-25})$$

Substituindo-se a equação IV-9 nas equações C-24 e C-25, tem-se:

$$(2 \cdot \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c) - (3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c) = 0 \quad (\text{eq. C-26})$$

$$\begin{aligned} (2 \cdot \zeta_c^2) + \frac{-2 \cdot (2 \cdot \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c)}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} \cdot (3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c) \\ + 2 \cdot \frac{(3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c)^2}{(\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \nu_c)} - (6 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2) = 0 \end{aligned} \quad (\text{eq. C-27})$$

Substituindo-se a equação C-26 em C-27, tem-se:

$$(2 \cdot \zeta_c^2) - (6 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2) = 0 \quad (\text{eq. C-28})$$

O sistema de equações pode então ser reescrito como:

$$1 = \frac{(\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c)}{\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \hat{\nu}_c} \quad (\text{eq. IV-9})$$

$$(2 \cdot \zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c) - (3 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c) = 0 \quad (\text{eq. C-26})$$

$$(2 \cdot \zeta_c^2) - (6 \cdot \zeta_c^3 + 2 \cdot \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2) = 0 \quad (\text{eq. C-28})$$

Desenvolvendo a equação IV-9 e simplificando C-26 e C-28, chega-se à:

$$\zeta_c^3 + \hat{\lambda}_c \cdot \zeta_c^2 + \hat{\mu}_c \cdot \zeta_c + \hat{\nu}_c = (\zeta_c^2 + \hat{\alpha}_c \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c) \quad (\text{eq. C-29})$$

$$-3 \cdot \zeta_c^2 + 2 \cdot (1 - \hat{\lambda}_c) \cdot \zeta_c + (\hat{\alpha}_c - \hat{\mu}_c) = 0 \quad (\text{eq. C-30})$$

$$-3 \cdot \zeta_c + (1 - \hat{\lambda}_c) = 0 \quad (\text{eq. C-31})$$

E finalmente, rearranjando o sistema de modo objetivo, chega-se à:

$$\hat{\nu}_c = -\zeta_c^3 + (1 - \hat{\lambda}_c) \zeta_c^2 + (\hat{\alpha}_c - \hat{\mu}_c) \cdot \zeta_c + \hat{\beta}_c \quad (\text{eq. IV-12})$$

$$\hat{\mu}_c = -3 \cdot \zeta_c^2 + 2 \cdot (1 - \hat{\lambda}_c) \cdot \zeta_c + \hat{\alpha}_c \quad (\text{eq. IV-11})$$

$$\hat{\lambda}_c = 1 - 3 \cdot \zeta_c \quad (\text{eq. IV-10})$$

#### C.4 Obtenção do segundo coeficiente virial (equação IV-13).

O segundo coeficiente virial é dado por:

$$B = \lim_{\underline{V} \rightarrow \infty} ((Z - 1) \underline{V}) \quad (\text{eq. C-32})$$

A equação IV-1

$$P = \frac{RT(\underline{V}^2 + \alpha \underline{V} + \beta)}{\underline{V}^3 + \lambda \underline{V}^2 + \mu \underline{V} + \nu} \quad (\text{eq. IV-1}),$$

pode ser rearranjada para dar:

$$\frac{P\underline{V}}{RT} = Z = \frac{(\underline{V}^2 + \alpha \underline{V} + \beta) \underline{V}}{\underline{V}^3 + \lambda \underline{V}^2 + \mu \underline{V} + \nu} \quad (\text{eq. C-33})$$

Substituindo-se C-33 em  $(Z-1) \underline{V}$ , vem que:

$$(Z - 1) \underline{V} = \left( \frac{(\underline{V}^2 + \alpha \underline{V} + \beta) \underline{V}}{\underline{V}^3 + \lambda \underline{V}^2 + \mu \underline{V} + \nu} - 1 \right) \underline{V} \quad (\text{eq. C-34})$$

Escrevendo C-34 de modo conveniente, tem-se:

$$(Z - 1) \underline{V} = \left( \frac{(\hat{\alpha} - \hat{\lambda}) + \frac{(\hat{\beta} - \hat{\mu})}{\underline{V}} - \frac{\hat{\nu}}{\underline{V}^2}}{1 + \frac{\hat{\lambda}}{\underline{V}} + \frac{\hat{\mu}}{\underline{V}^2} + \frac{\hat{\nu}}{\underline{V}^3}} \right) \quad (\text{eq. C-35})$$

Calculando o limite de C-35 quando  $\underline{V} \rightarrow \infty$ , obtém-se que:

$$B = (\hat{\alpha} - \hat{\lambda}) \quad (\text{eq. C-36})$$

## C.5 Obtenção da Integral da Regra das Áreas de Maxwell

### C.5.1 Equação KLC1.

A regra das áreas de Maxwell em termos de propriedades reduzidas utilizada no ajuste dos parâmetros da EEC na região de saturação é dada por:

$$P_R = \frac{\int_{V_{Rliq}}^{V_{Rvap}} P_R \cdot dV_R}{(V_{Rvap} - V_{Rliq})} \quad (\text{eq. C-37})$$

Substituindo-se a equação KLC1 em termos das propriedades reduzidas

$$P_R = \frac{T_R}{\zeta_C V_R} \frac{(\zeta_C V_R + 0.77B)}{(\zeta_C V_R - 0.42B)} - \frac{A}{\zeta_C V_R (\zeta_C V_R + 0.42B)} \quad (\text{eq. C-38})$$

na integral da equação C-37, tem-se:

$$\int_{V_{Rliq}}^{V_{Rvap}} P_R \cdot dV_R = \int_{V_{Rliq}}^{V_{Rvap}} \left( \frac{T_R}{\zeta_C V_R} \frac{(\zeta_C V_R + 0.77B)}{(\zeta_C V_R - 0.42B)} - \frac{A}{\zeta_C V_R (\zeta_C V_R + 0.42B)} \right) dV_R \quad (\text{eq. C-39})$$

Resolvendo-se a integral chega-se à:

$$\int_{V_{Rliq}}^{V_{Rvap}} P_R \cdot dV_R = \frac{1}{\zeta_C} \cdot \left( \begin{aligned} & T_R \cdot \ln(\zeta_C V_R - 0.42B) - T_R \cdot \frac{0.77}{0.42} \cdot \ln\left(\frac{\zeta_C V_R}{\zeta_C V_R - 0.42B}\right) \\ & - \frac{A}{0.42 \cdot B} \cdot \ln\left(\frac{\zeta_C V_R}{\zeta_C V_R + 0.42B}\right) \end{aligned} \right) \Bigg|_{V_{Rliq}}^{V_{Rvap}} \quad (\text{eq. C-40})$$

### C.5.2 Equação ABT.

Analogamente à equação KLC1, calcula-se, com a equação ABT em termos das propriedades reduzidas:

$$P_R = \frac{T_R}{(\zeta_C V_R - B)} - \frac{A(\zeta_C V_R - (C+B))}{(\zeta_C V_R - B) \left( (\zeta_C V_R)^2 + (D+B) \cdot \zeta_C V_R - (E+B)^2 \right)} \quad (\text{eq. C-41}),$$

a integral da equação C-37, utilizada no ajuste de dados na região de saturação.

$$\int_{V_{Rliq}}^{V_{Rvdp}} P_R \cdot dV_R = \frac{T_R}{(\zeta_C \cdot V_R - B)} + k0 \cdot \left[ \frac{k1 - k2}{(k2 - k4) \cdot (k2 - k3)} \cdot \ln(\zeta_C \cdot V_R + k2) + \frac{k3 - k1}{(k2 - k4) \cdot (k2 - k3)} \cdot \ln(\zeta_C \cdot V_R + k3) + \frac{k1 - k4}{(k3 - k4) \cdot (k2 - k4)} \cdot \ln(\zeta_C \cdot V_R + k4) \right]_{V_{Rliq}}^{V_{Rvdp}} \quad (\text{eq. C-42})$$

$$\text{onde : } k0 = -\frac{A}{\zeta_C^2}, k1 = -\frac{C+B}{\zeta_C},$$

$$k2 = \frac{(D+B) - \sqrt{(D+B)^2 + 4 \cdot (E+B)^2}}{2\zeta_C}, k3 = \frac{(D+B) + \sqrt{(D+B)^2 + 4 \cdot (E+B)^2}}{2\zeta_C}, k4 = -\frac{B}{\zeta_C}$$

## C.6 Obtenção dos coeficientes de fugacidades de misturas.

### C.6.1 Equação KLC1.

Para misturas, a equação KLC1 fica:

$$P = \frac{RT}{\underline{V}} \cdot \frac{(\underline{V} - 0.77b_m)}{(\underline{V} - 0.42b_m)} - \frac{a_m}{\underline{V} \cdot (\underline{V} + 0.42b_m)} \quad (\text{eq. C-43})$$

Rearranjando-se a equação C-43 para explicitar o número de moles  $N$  tem-se:

$$P = \frac{NRT}{V} \cdot \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{a_m N^2}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} \quad (\text{eq. C-44})$$

Calculando a derivada de  $P$  em relação ao componente  $i$  encontra-se<sup>1</sup>:

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \left[ \left( \frac{NRT}{V} \right)' \cdot \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} + \frac{NRT}{V} \cdot \left( \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} \right)' \right] \right. \\ \left. - \left[ \frac{(a_m N^2)'}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} - \frac{(V \cdot (V + 0.42b_m N))' \cdot (a_m N^2)}{(V \cdot (V + 0.42b_m N))^2} \right] \right\} \quad (\text{eq. C-45})$$

Expandindo-se o termo repulsivo,

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \left[ \left( \frac{NRT}{V} \right)' \cdot \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} + \frac{NRT}{V} \cdot \left[ \frac{(V - 0.77b_m N)'}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{(V - 0.42b_m N)' \cdot (V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)^2} \right] \right] \right. \\ \left. - \left[ \frac{(a_m N^2)'}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} - \frac{(V^2 + 0.42b_m N \cdot V)' \cdot (a_m N^2)}{(V \cdot (V + 0.42b_m N))^2} \right] \right\} \quad (\text{eq. C-46})$$

simplificando-se a equação C-46,

<sup>1</sup> O ' indica derivada primeira em relação à composição  $i$ .

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \left[ \left( \frac{RT}{V} \right) \cdot \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} + \frac{NRT}{V} \left[ \frac{-(0.77b_m N)'}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{-(0.42b_m N)' \cdot (V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)^2} \right] \right] \right. \\ \left. - \left[ \frac{(a_m N^2)'}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} - \frac{(0.42b_m N)' \cdot (a_m N^2)}{V \cdot (V + 0.42b_m N)^2} \right] \right\} \quad (\text{eq. C-47})$$

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \frac{RT}{V} \cdot \frac{(V - 0.77b_m N)}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{RT}{V} \frac{(0.77b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)} + \frac{RT}{V} \frac{(V - 0.77b_m N) \cdot (0.42b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)^2} \right. \\ \left. - \frac{(a_m N^2)'}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} + \frac{(0.42b_m N)' \cdot (a_m N^2)}{V \cdot (V + 0.42b_m N)^2} \right\} \quad (\text{eq. C-48})$$

rearranjando-se os termos de C-47,

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \frac{RT}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{RT}{V} \cdot \frac{((0.77b_m N) + (0.77b_m N)' \cdot N)}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{RT}{V} \cdot \frac{(0.77b_m N) \cdot (0.42b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)^2} + \frac{RT \cdot (0.42b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)^2} \right. \\ \left. - \frac{(a_m N^2)'}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} + \frac{(0.42b_m N)' \cdot (a_m N^2)}{V \cdot (V + 0.42b_m N)^2} \right\}$$

Por outro lado, o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura é dado por:

$$\ln(\phi_i) = - \int_{\infty}^V \left( \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dN_i} - \frac{1}{V} \right) dV - \ln(Z) \quad (\text{eq. C-49})$$



Calculando-se a integral da equação C-49 têm-se:

$$\int_{\infty}^V \left( \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dN_i} - \frac{1}{V} \right) dV =$$

$$\int_{\infty}^V \left[ \frac{1}{(V - 0.42b_m N)} \cdot \frac{((0.77b_m N) + (0.77b_m N)' \cdot N)}{V(V - 0.42b_m N)} - \frac{(0.77b_m N) \cdot (0.42b_m N)' \cdot N}{V(V - 0.42b_m N)^2} + \frac{(0.42b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)^2} \right. \\ \left. - \frac{\frac{(a_m N^2)'}{RT}}{V \cdot (V + 0.42b_m N)} + \frac{(0.42b_m N)' \cdot \frac{(a_m N^2)'}{RT}}{V \cdot (V + 0.42b_m N)^2} - \frac{1}{V} \right] dV \quad (C-50)$$

Resolvendo-se a integral da equação C-50,

$$\int_{\infty}^V \left( \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dN_i} - \frac{1}{V} \right) dV =$$

$$\left[ \ln \left( \frac{V - 0.42b_m N}{V} \right) + \frac{((0.77b_m N) + (0.77b_m N)' \cdot N)}{0.42b_m N} \ln \left( \frac{V}{V - 0.42b_m N} \right) \right. \\ \left. - (0.77b_m N) \cdot (0.42b_m N)' \cdot N \left[ \frac{1}{(-0.42b_m N)^2} \cdot \ln \left( \frac{V}{V - 0.42b_m N} \right) + \frac{1}{0.42b_m N \cdot (V - 0.42b_m N)} \right] \right. \\ \left. - \frac{(0.42b_m N)' \cdot N}{(V - 0.42b_m N)} - \frac{\frac{(a_m N^2)'}{RT}}{0.42b_m N} \cdot \ln \left( \frac{V}{V + 0.42b_m N} \right) \right. \\ \left. + (0.42b_m N)' \cdot \frac{(a_m N^2)'}{RT} \cdot \left[ \frac{1}{(0.42b_m N)^2} \cdot \ln \left( \frac{V}{V + 0.42b_m N} \right) + \frac{1}{0.42b_m N \cdot (V + 0.42b_m N)} \right] \right] \Bigg|_{\infty}^V \quad (eq. C-51)$$

Substituindo-se a equação C-51 na equação C-49, vem que:

$$\begin{aligned}
 \ln(\phi_i) = & \ln\left(\frac{Z}{Z - 0.42B_m}\right) - \frac{(0.77B_m + (0.77B_m N)^i)}{0.42B_m} \ln\left(\frac{B}{Z - 0.42B_m}\right) \\
 & + 0.77B_m \cdot (0.42B_m N)^i \left[ \frac{1}{(-0.42B_m)^2} \cdot \ln\left(\frac{Z}{Z - 0.42B_m}\right) + \frac{1}{0.42B_m \cdot (Z - 0.42B_m)} \right] \\
 & + \frac{(0.42B_m N)^i}{(Z - 0.42B_m)} + \frac{(A_m N^2)^i}{0.42B_m N} \cdot \ln\left(\frac{Z}{Z + 0.42B_m}\right) \\
 & - (0.42B_m N)^i \cdot A_m \cdot \left[ \frac{1}{(0.42B_m)^2} \cdot \ln\left(\frac{Z}{Z + 0.42B_m}\right) + \frac{1}{0.42B_m \cdot (Z + 0.42B_m)} \right] \\
 & - \ln(Z)
 \end{aligned}
 \tag{eq. C-52}$$

E, por fim, simplificando a equação C-52, chega-se à:

$$\begin{aligned}
 \ln(\phi_i) = & \frac{1.19B_m}{0.42B_m} \cdot \ln\left(\frac{Z}{Z - 0.42B_m}\right) + 1.19 \cdot \frac{(B_m N)^i}{B_m} \cdot \frac{B_m}{Z - 0.42B_m} \\
 & + \left( \frac{(A_m N^2)^i}{0.42B_m N} - \frac{(B_m N)^i}{B_m} \cdot \frac{A_m}{0.42B_m} \right) \cdot \ln\left(\frac{Z}{Z + 0.42B_m}\right) - \frac{(B_m N)^i}{B_m} \cdot \frac{A_m}{(Z + 0.42B_m)} - \ln(Z)
 \end{aligned}
 \tag{eq. C-53}$$

As derivadas em relação à composição são calculadas no item C.1.2 deste apêndice.

### C.6.2 Equação ABT.

Para misturas, a equação ABT fica:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m \cdot (V - (c_m + b_m))}{(V - b_m) \cdot (V^2 + (d_m + b_m)V - (e_m + b_m)^2)} \quad (\text{eq. C-54})$$

Rearranjando-se a equação C-54 para explicitar o número de moles  $N$ , tem-se:

$$P = \frac{NRT}{V - b_m N} - \frac{a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N))}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2)} \quad (\text{eq. C-55})$$

Calculando a derivada de  $P$  em relação ao componente  $i$ , encontra-se:

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \begin{aligned} & \frac{(NRT)'}{V - b_m N} - \frac{(V - b_m N)' \cdot NRT}{(V - b_m N)^2} \\ & - \left[ \frac{(a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N)))'}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2)} \right. \\ & \quad \left. - \frac{((V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2))' \cdot (a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N)))}{((V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2))^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{eq. C-56})$$

Desenvolvendo-se a equação C-56:

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \begin{aligned} & \frac{RT}{V - b_m N} + \frac{(b_m N)' \cdot N \cdot RT}{(V - b_m N)^2} \\ & - \left[ \frac{((a_m N^2)' \cdot (V - (c_m N + b_m N)) + (V - (c_m N + b_m N))' \cdot (a_m N^2))}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2)} \right. \\ & \quad \left. - \frac{\left( (V - b_m N)' \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2) + (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2)' \cdot (V - b_m N) \right) \cdot (a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N)))}{((V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N)V - (e_m N + b_m N)^2))^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{eq. C-57})$$

Simplificando-se C-57

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \begin{aligned} & \frac{RT}{V - b_m N} + \frac{(b_m N)' N \cdot RT}{(V - b_m N)^2} \\ & - \frac{\left[ \frac{((a_m N^2)' \cdot (V - (c_m N + b_m N)) + -(c_m N + b_m N)' \cdot (a_m N^2))}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2)} \right.}{\left. \frac{(- (b_m N)' \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2) + ((d_m N + b_m N)' \cdot V - 2 \cdot (e_m N + b_m N) \cdot (e_m N + b_m N)' \cdot (V - b_m N))}{((V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2))^2} \right] \cdot (a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N)))}{((V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2))^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{eq. C-58})$$

$$\frac{dP}{dN_i} = \left\{ \begin{aligned} & \frac{RT}{V - b_m N} + \frac{(b_m N)' N \cdot RT}{(V - b_m N)^2} \\ & - \left[ \frac{((a_m N^2)' \cdot (V - (c_m N + b_m N)) + -(c_m N + b_m N)' \cdot (a_m N^2))}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2)} \right. \\ & \quad \left. - (a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N))) \cdot \left[ \frac{- (b_m N)'}{(V - b_m N)^2 \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2)} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{(d_m N + b_m N)' \cdot V - 2 \cdot (e_m N + b_m N) \cdot (e_m N + b_m N)'}{(V - b_m N) \cdot (V^2 + (d_m N + b_m N) \cdot V - (e_m N + b_m N)^2)^2} \right] \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{eq. C-59})$$

Calculando a integral da equação C-49 com a equação C-59:

$$- \int_{\infty}^V \left( \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dN_i} - \frac{1}{V} \right) dV = \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{V - b_m N} + \frac{(b_m N)' N}{(V - b_m N)^2} \\ & - \int_{\infty}^V \left[ \frac{((a_m N^2)' \cdot (V - (c_m N + b_m N)) + -(c_m N + b_m N)' \cdot (a_m N^2))}{(V - b_m N) \cdot ((V - r_1) \cdot (V - r_2))} \right. \\ & \quad \left. - (a_m N^2 \cdot (V - (c_m N + b_m N))) \cdot \left[ \frac{- (b_m N)'}{(V - b_m N)^2 \cdot ((V - r_1) \cdot (V - r_2))} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{(d_m N + b_m N)' \cdot V - 2 \cdot (e_m N + b_m N) \cdot (e_m N + b_m N)'}{(V - b_m N) \cdot ((V - r_1) \cdot (V - r_2))^2} \right] \right] dV \end{aligned} \right\} \quad (\text{eq. C-60})$$

Resolvendo-se a integral da equação C-60:

$$\begin{aligned}
 & - \int_{\infty}^V \left( \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dN_i} - \frac{1}{V} \right) dV = -\ln(V - b_m N) + \frac{(b_m N)' N}{(V - b_m N)} \\
 & - \frac{(a_m N^2)'}{RT} \left[ \frac{((c_m N + b_m N) - b_m N) \cdot \ln(V - b_m N)}{(r_1 - b_m N) \cdot (r_2 - b_m N)} + \frac{((c_m N + b_m N) - r_1) \cdot \ln(V - r_1)}{(r_1 - r_2) \cdot (r_1 - b_m N)} + \frac{((c_m N + b_m N) - r_2) \cdot \ln(V - r_2)}{(r_2 - r_1) \cdot (r_2 - b_m N)} \right. \\
 & \left. - (c_m N + b_m N)' \cdot \frac{(a_m N^2)'}{RT} \left[ \frac{\ln(V - b_m N)}{(r_1 - b_m N) \cdot (r_2 - b_m N)} + \frac{\ln(V - r_1)}{(r_1 - r_2) \cdot (r_1 - b_m N)} + \frac{\ln(V - r_2)}{(r_2 - b_m N) \cdot (r_2 - r_1)} \right] \right. \\
 & \left. + (b_m N)' \cdot \frac{(a_m N^2)'}{RT} \left[ \frac{(-r_1 + 2b_m - r_2) \cdot (c_m N + b_m N) + r_1 r_2 - b_m^2}{(r_2 - b_m N)^2 \cdot (r_1 - b_m N)^2} \cdot \ln(V - b_m N) + \frac{(c_m N + b_m N) - b_m N}{(r_2 - b_m N) \cdot (r_1 - b_m N) \cdot (V - b_m N)} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{(r_1 - (c_m N + b_m N))}{(r_1 - r_2) \cdot (r_1 - b_m N)^2} \cdot \ln(V - r_1) - \frac{(r_2 - (c_m N + b_m N))}{(r_1 - r_2) \cdot (r_2 - b_m N)^2} \cdot \ln(V - r_2) \right. \right. \\
 & \left. \left. \left[ \frac{(r_1 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_1 - r_3)}{(r_1 - b_m N) \cdot (r_1 - r_2)^2} - \frac{(r_2 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_2 - r_3)}{(r_2 - b_m N) \cdot (r_1 - r_2)^2} \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{(b_m N - (c_m N + b_m N)) \cdot (b_m N - r_3)}{((r_1 - b_m N) \cdot (r_2 - b_m N))^2} \cdot \ln(V - b_m N) \right. \right. \\
 & \left. \left. - (d_m N + b_m N)' \cdot \frac{(a_m N^2)'}{RT} \cdot \left[ \frac{((r_1 - (c_m N + b_m N)) + (r_1 - r_3)) \cdot (r_1 - r_2) \cdot (r_1 - b_m N)}{-(r_1 - r_3) \cdot (r_1 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_1 - r_2)} \right] \cdot \ln(V - r_1) \right. \right. \\
 & \left. \left. \left[ \frac{((r_2 - (c_m N + b_m N)) - (r_2 - r_3)) \cdot (r_1 - r_2) \cdot (r_2 - b_m N)}{+(r_2 - r_3) \cdot (r_2 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_2 - r_2)} \right] \cdot \ln(V - r_2) \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2 \cdot (r_1 - r_3) \cdot (r_1 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_1 - b_m N) \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2 \cdot (r_2 - r_3) \cdot (r_2 - (c_m N + b_m N)) \cdot (r_2 - b_m N) \right. \right. \\
 & \left. + \ln(V) \right]
 \end{aligned}
 \tag{eq. C-61a}$$

onde:

$$r_1 = \frac{-(d_m N + b_m N) + \sqrt{(d_m N + b_m N)^2 + 4 \cdot (e_m N + b_m N)^2}}{2}$$

(eq. C-61b),

$$r_2 = \frac{-(d_m N + b_m N) - \sqrt{(d_m N + b_m N)^2 + 4 \cdot (e_m N + b_m N)^2}}{2}$$

(eq. C-61c),

e

$$r_3 = \frac{2 \cdot (e_m N + b_m N) \cdot (e_m N + b_m N)'}{(d_m N + b_m N)'}$$

(eq. C-61d).

E, finalmente, multiplicando os coeficientes por  $P/RT$ , chega-se à:

$$\begin{aligned} \ln(\phi_i) = & \ln\left(\frac{Z}{Z-B_m}\right) + \frac{(B_m N)'}{B_m} \cdot \frac{B_m}{(Z-B_m)} \\ & - \frac{(A_m \cdot N^2)'}{N} \left[ \frac{(C_m) \cdot \ln(V-b_m N)}{(R_1-B_m) \cdot (R_2-B_m)} + \frac{((C_m+B_m)-R_1) \cdot \ln(V-r_1)}{(R_1-R_2) \cdot (R_1-B_m)} + \frac{((C_m+B_m)-R_2) \cdot \ln(V-r_2)}{(R_2-R_1) \cdot (R_2-B_m)} \right] \\ & - \frac{(C_m N + B_m N)'}{C_m + B_m} \cdot (C_m + B_m) \cdot A_m \cdot \left[ \frac{\ln(V-b_m N)}{(R_1-B_m) \cdot (R_2-B_m)} + \frac{\ln(V-r_1)}{(R_1-R_2) \cdot (R_1-B_m N)} + \frac{\ln(V-r_2)}{(R_2-B_m) \cdot (R_2-R_1)} \right] \\ & + \frac{(B_m N)'}{B_m} \cdot B_m \cdot A_m \cdot \left[ \frac{(-R_1 + 2B_m - R_2) \cdot (C_m + B_m) + R_1 R_2 - B_m^2}{(R_2-B_m)^2 \cdot (R_1-B_m)^2} \cdot \ln(V-b_m N) + \frac{C_m}{(R_2-B_m) \cdot (R_1-B_m) \cdot (Z-B_m)} \right. \\ & \quad \left. + \frac{(R_1 - (C_m + B_m))}{(R_1-R_2) \cdot (R_1-B_m)^2} \cdot \ln(V-r_1) - \frac{(R_2 - (C_m + B_m))}{(R_1-R_2) \cdot (R_2-B_m)^2} \cdot \ln(V-r_2) \right. \\ & \quad \left. + \frac{\left[ \frac{(R_1 - (C_m + B_m)) \cdot (R_1 - R_3)}{(R_1-B_m) \cdot (R_1-R_2)^2} - \frac{(R_2 - (C_m + B_m)) \cdot (R_2 - R_3)}{(R_2-B_m) \cdot (R_1-R_2)^2} \right]}{(Z-R_1)} - \frac{(R_2 - (C_m + B_m)) \cdot (R_2 - R_3)}{(Z-R_2)} \right. \\ & \quad \left. + \frac{(-C_m) \cdot (B_m - R_3)}{((R_1-B_m) \cdot (R_2-B_m))^2} \cdot \ln(V-b_m N) \right. \\ & \quad \left. - \frac{(D_m N + B_m N)'}{(D_m + B_m)} \cdot (D_m + B_m) \cdot A_m \cdot \left[ \frac{((R_1 - (C_m + B_m)) + (R_1 - R_3)) \cdot (R_1 - R_2) \cdot (R_1 - B_m)}{(R_1 - R_3) \cdot (R_1 - (C_m + B_m)) \cdot (R_1 - R_2)} \right] \cdot \ln(V-r_1) \right. \\ & \quad \left. - \frac{2 \cdot (R_1 - R_3) \cdot (R_1 - (C_m + B_m)) \cdot (R_1 - B_m)}{((R_2 - (C_m + B_m)) - (R_2 - R_3)) \cdot (R_1 - R_2) \cdot (R_2 - B_m)} \right] \cdot \ln(V-r_2) \\ & \quad \left. - \frac{2 \cdot (R_2 - R_3) \cdot (R_2 - (C_m + B_m)) \cdot (R_2 - B_m)}{(R_2 - R_3) \cdot (R_2 - (C_m + B_m)) \cdot (R_1 - R_2)} \right] \cdot \ln(V-r_2) \\ & - \ln(Z) \end{aligned} \quad \text{(eq. C-62a)}$$

onde  $R_1 = r_1 P / NRT$

eq. (C-62b),

$$R_2 = r_2 P / NRT$$

eq. (C-62c),

e 
$$R_3 = r_3 P / NRT = 2 \cdot \frac{(E_m N + B_m N)^2}{(D_m N + B_m N)} \cdot \frac{(E_m N + B_m N)'}{(D_m N + B_m N)}$$

eq. (C-62d).

### C.6.3 Derivadas em relação ao componente.

Tomando genericamente o parâmetro  $w$  para representar os parâmetros das regras de misturas das equações V-8a-e, escreve-se:

$$w_m = \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot w_{ij}$$

(eq. C-63)

Derivando-se o parâmetro  $w$  com relação ao componente  $k$ , encontra-se:

$$\frac{d(w_m)}{dN_k} = 2/N \cdot \left( \sum_i x_i \cdot w_{ik} - \sum_i \sum_j z_i \cdot z_j \cdot w_{ij} \right)$$

(eq. C-64)

Definindo-se:

$$R_{w_k} = \sum_i x_i \cdot w_{ik}$$

(eq. C-65)

e substituindo-se a equação C-63 em C-64, chega-se à:

$$\frac{d(w_m)}{dN_k} = 2/N \cdot (R_{w_k} - w_m)$$

(eq. C-66)

Assim para as equações KLC1 e ABT, têm-se que:

$$\frac{(A_m N^2)'}{A_m N} = \frac{(a_m N^2)'}{a_m N} = \frac{(a_m)' N^2 + 2N \cdot N' \cdot a_m}{a_m N} = \frac{2/N \cdot (R_{a_k} - a_m) \cdot N^2 + 2N \cdot a_m}{a_m N} = \frac{2R_{a_k}}{a_m} \quad (\text{eq. C-67a})$$

$$\frac{(B_m N)'}{B_m} = \frac{(b_m N)'}{b_m} = \frac{(b_m)' N + N' \cdot b_m}{b_m} = \frac{2/N \cdot (R_{b_k} - b_m) \cdot N + b_m}{b_m} = \frac{2R_{b_k}}{b_m} - 1 \quad (\text{eq. C-67b})$$

Para a equação ABT, ainda se escreve que:

$$\frac{(C_m N + B_m N)'}{C_m + B_m} = \frac{2(R_{c_k} + R_{b_k})}{c_m + b_m} - 1 \quad (\text{eq. C-67c})$$

$$\frac{(D_m N + B_m N)'}{D_m + B_m} = \frac{2(R_{d_k} + R_{b_k})}{d_m + b_m} - 1 \quad (\text{eq. C-67d})$$

$$\frac{(E_m N + B_m N)'}{E_m + B_m} = \frac{2(R_{e_k} + R_{b_k})}{e_m + b_m} - 1 \quad (\text{eq. C-67e})$$



# Abstract

## ABSTRACT

A Cubic Equation of State (CEOS) with Kim-Lin-Chao's repulsive term (KLC1) is proposed to correlate Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) data of 353 non-polar and polar pure compounds, and mixtures for wide ranges of temperatures and pressures. The equation has equal or slightly superior performance than others CEOS from literature e. g. Peng and Robinson (PR) and Aznar (AZN) equations. The equation KLC1 is less adequate to predict liquid volumes at high pressures than the PR equation in the same conditions. It is also analyzed the limitation of CEOS in representing P-V-T data in the critical region by means of critical parameters of only one general CCE proposed by Abbott. The analysis shows that eventual improvements are independent on repulsive term origin. It is proposed a different methodology to obtain critical parameters of CEOS with vdW repulsive term proposed by Abbott, more flexible to represent P-V-T data. The determination of five critical parameters of ABT CEOS (specific to each substance) involves the critical point, the experimental critical isotherm data and the behavior of parameter  $b$  in the saturation region. However, the parameters of ABT equation are avoidable just to six substances: Argon, Methane, Ethylene, Carbon Dioxide, Nitrogen and Water, for which, in this work, critical isotherms are avoidable, limiting a deeper investigation. It is also studied approach of Kahl opposite to Maxwell's area rule, showing that, in spite of being incorrect using the Maxwell's area rule in the parameters fit, is it unavoidable its substitution because the rule is not completely developed. The VLE mixtures calculations by means of KLC1 equation involving polar and non-polar compounds in a large range of pressures are presented. The KLC1 equation, applied to binary systems, has, in general, better performance than AZN equation (at subcritical temperatures) and UNIQUAC (at low pressures). Therefore, UNIQUAC model has better performance than KLC1 and AZN in ternary systems at low pressures. VLE binary mixtures calculations by means of ABT equation, to which the critical parameters are avoidable, indicate a good possibility to apply the equation in treatment of dense fluids mixtures.

# Referências Bibliográficas

- Abbott, M. M., 1979. em Chao, K.C. e Robinson, R.L.Jr.,. Equations of State in Engineering and Research, Adv. Chem. Ser. 182, American Chemical Society, Washington, Cap. 3:47-70
- Adachi, Y., Lu, B. C. -Y. e Sugie, H., 1983. Three- Parameter Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, 13:133-142.
- Adachi, Y., Lu, B. C. -Y. e Sugie, H., 1986. Development of a five-parameter Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 28:119-136.
- Alder, B.J., Hoover, W.G. e Young, D.A., 1968. Studies in Molecular Dynamics. V. High-Density Equation of State and Entropy for Hard Disks and Spheres. *J. Chem. Phys.*, 49(8):3688-3696.
- Anderko, A., 1990. Equation of State Methods for the modeling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, 61: 145-225.
- Aznar, M., 1991. Equações de Estado: Uma Nova Forma da Dependência com a Temperatura do Termo Atrativo e Uma Regra de Mistura Contendo um Modelo de  $G^E$ . Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro-RJ.
- Aznar, M., 1995. A Data Bank of Parameters for the Attractive Coefficient of the Soave-Redlich-Kwong Cubic Equation of State. *Brazilian J. Chem. Eng.* 12(1):32-49.
- Beret, S. e Prausnitz, J.M., 1975. Perturbed Hard-Chain Theory: An equation of State for fluids containing small or large molecules, *AIChE J.*, 21:1123-1132.
- Bian, B.G., Wang, Y.R. e Shi, J., 1992. Parameters for the PR and SRK equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, 78: 331-334.
- Brandani, V., del Re, G., di Giacomo, G. e Gambacciani, L., 1989. Thermodynamic properties of Polar Fluids from a Perturbed-Dipolar-Hard-Sphere Equation of State: Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 51:23-36.
- Bryan, P.F. e Prausnitz, J.M., 1987. Thermodynamic Properties of Polar Fluids from a Perturbed-Dipolar-Hard-Sphere Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 38:201-216.
- Carnahan, N.F. e Starling, K.E., 1969. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres for Fluids. *J. Chem. Phys.*, 51(2):635-636.
- Carnahan, N. F. Starling, K. E., 1972. Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. *AIChE. J.*, 18(6):1184-1188.
- Chien, C. H., Greenkorn, R. A., e Chao, K. C. 1983. Chain-of-Rotators Equation of State. *AIChE J.*, 29(4):560-571.
- Ciocca, G., Nagata, I., e Brandani, V., 1987. Density Dependence of External Degrees of Freedom: Application to a Simplified Version of the Perturbed Hard Chain Theory. *Fluid Phase Equilibria*, 41:59-80.
- Ciric, G. e Paunovic R., 1994. On "tuning" the CCOR equation parameters to the saturation curve. *Fluid Phase Equilibria*, 93:177-192.
- Diaz, E.V. e d Ávila, S.G., 1995. Relatório Interno -01/95 LPT/FEQ/UNICAMP, Campinas-S.P.
- Dohrn, R. e Prausnitz, J. M., 1990. A simple perturbation term for the Carnahan-Starling equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 61:53-69.
- Fuller, G.G., 1976. A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State. *Ind. Chem. Fundam.*, 15(4): 254-257.
- Guo, T.M., Kim, H., Lin, H.M. e Chao, K.C., 1983 . Cubic Chain-of- Rotators Equation of State and VLE Calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 13:143-152.

- Guo, T.M., Kim, H., Lin, H.M. e Chao, K.C., 1985a . Cubic Chain-of- Rotators Equation of State for Polar Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 24:43-61.
- Guo, T.M., Kim, H., Lin, H.M. e Chao, K.C., 1985b . Cubic Chain-of- Rotators Equation of State 2. Polar Substances. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24(3):765-767.
- Guo, T.M., Kim, H., Lin, H.M. e Chao, K.C., 1985c . Cubic Chain-of- Rotators Equation of State 3. Mixtures of Polar Substances. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24(3):768-773.
- Harmens, A. e Knapp, H., 1980. Three parameter cubic equation of state for normal substances. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19:291-294.
- Ishikawa, T., Chung, W.K. e Lu, B.C., 1980. A Cubic Perturbed Hard Sphere Equation of State for Thermodynamics Properties and Vapor-Liquid Equilibrium Calculations. *AIChE J.*, 26:372-378.
- Kahl, G.D., 1967. Generalization of the Maxwell criterion for de van der Waals equation. *Phys. Rev.*, 155:78-80.
- Kato, M., Yamaguchi, M. e Aizawa, K., 1991. A PY-Type Pseudocubic Perturbed Hard-Sphere Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 63:43-48.
- Kato, M., Yamaguchi, M. e Kiuchi, T., 1989. A New Pseudocubic Perturbed Hard-Sphere Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 47:171-187.
- Kim, H., Lin, H. e Chao, K., 1986. Cubic Chain-of-Rotators Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(1):75-84.
- Kubic Jr., William L., 1986. A Quartic Hard Chain Equation of State for Normal Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 31:35-56.
- Kumar, K. H. e Starling, K. E., 1982. The Most General Density-Cubic Equation of State: Application to Pure Nonpolar Fluids. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21:255-262.
- Lee, B. e Edmister, W.C., 1971. New Three Parameter Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10:32-35.
- Lee, R.J. e Chao, K.C., 1986. Cubic Chain-of-Rotators Equation of State with Density-Dependent Local Composition Mixing Rules. *Fluid Phase Equilibria*, 29:475-484.
- Leet, W.A., Kim, H., e Chao, K., 1986. Cubic Chain-of-Rotators equation of State II for Strongly Polar Substances and Their Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(3):695-701.
- Li, P., Zheng, X.Y., e Lin, J.F., 1991. Liquid volumetric behavior and phase equilibrium calculations by a hard-sphere three-parameter equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 67:173-195.
- Martin, J.J., 1968. Equations of State. *Applied Thermodynamics; Symposium on Applied Thermodynamics*. Am. Chem. Soc.Pub., 64-82.
- Martin, J.J., 1979. Cubic Equations of State—Which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18(2):81-97.
- Martin, J.J., 1980. Comments on : “Cubic Equations of State—Which?”. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19:131-132
- Medeiros, S. D. de, 1993. Equilíbrio Líquido-Vapor Utilizando Uma Nova Relação PVT Cúbica. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-S.P.
- Melhem, G.A., Saini, R. e Goodwin, B. M. 1989. A modified Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 47:189-273.
- Michels, M.A.J., e Meijer, H., 1983. The critical points of cubic equations of state for pure fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 11:19-27.

- Michels, M.A.J., e Meijer, H., 1984. The performace of cubic equations of state on the critical isotherms of pure fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 17:57-75.
- Mulia, K. e Yesavage, V.F., 1989. Denvelopment of a preturbed hard sphere equation of state for non-polar e and for polar associating fluids. 5th Int. Conf. on Fluid Properties and Phase Equilibria for Chemical Process Design. *Fluid Phase Equilibria*, 52:67-74.
- Nelder, J.A. e Mead, R., 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer J.*, 7(4):308-313.
- Nitsche, J.M., 1992. New applications of Kahls' VLE analysis to engineering phase behavior calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 78:157-190.
- Patel, N.C., e Teja, A.S., 1982. A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37(3):463-473.
- Peng, D.T. e Robinson, D.B., 1976. *Ind. Eng. Chem. Fundam* 15:59-64.
- Pults, J.D., Greenkorn, R.A., e Chao, K.C., 1989. Fluid Phase Equilibrium and Volumetric properties form the Chain-of-Rotators Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 51:147-159.
- Ravagnani, S.P., 1983. Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas Polares. Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas-S.P..
- Redlich, O. e Kwong, N.S., 1949. On the thermodynamics of solutions, V: an equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.*, 44: 233-244.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. e Poling, B.E., 1987. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition, Mc Graw Hill.
- Salim, P.H. e Trebble, M.A., 1991. A modified Trebble-Bishnoi equation of state: thermodynamic consistency revisited. *Fluid Phase Equilibria*, 65:59-71.
- Sandler, S.I., 1989. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Second Edition, Wiley Series in Chemical Engineering, Washington.
- Sandler, S.I., 1990. From Molecular Theory to Thermodynamic Models: Part I Pure Fluids. *Chem. Eng. Ed.* 12-19
- Sandler, S.I., 1990. From Molecular Theory to Thermodynamic Models: Part II Mixtures. *Chem. Eng. Ed.* 80-116
- Sandler, S.I., 1985a. The Generalized van der Waals Partition Function. I. Basic Theory. *Fluid Phase Equilibria*, 19:233-257.
- Sandler, S.I., 1985b. The Generalized van der Waals Partition Function. II. Aplication to the Square-Well Fluid. *Fluid Phase Equilibria*, 21:177-196.
- Schmidt, G. e Wenzel, H., 1979. A modified van der Waals Type Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, 35:1503-1512.
- Schmidt, R. e Wagner, W., 1985. A New Form of the Equation of State for Pure Substance end its Aplication to Oxygen. *Fluid Phase Equilibria*, 19(3):175-200
- Silva Jr., F.C., 1976. Equilíbrio Líquido-Vapor a Alta Pressão. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro- R.J.
- Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 27:1197-1203.
- Stryjek, R. e Vera, J.H., 1986. An Improved Cubic Equation of State. *Am. Chem. Soc.*, 561-570
- Sugie, H., Iwanonii, Y. e Lu, B. C.Y., 1989. On the Application of Cubic Equations of State.

- Analytical Expression for  $\alpha/T_r$  and Improved Liquid Density Calculations. *Fluid Phase Equilibria*, 50:1-20.
- Treble, M.A. e Bishnoi, P.R., 1987. Development of a New Four-Parameter Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 35:1-18.
- Treble, M.A. e Bishnoi, P.R., 1988. Thermodynamic Property Prediction with Treble-Bishnoi Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, 39:111-128.
- Twu, C.H., 1987. A Rotational Equation of State for Normal. *Fluid Phase Equilibria*, 33:91-108.
- Twu, C.H., Bluck, D., Cunningham, J.R. e Coon, J.E., 1991. A cubic equation of state with a new  $\alpha$  function and a new mixing rule, *Fluid Phase Equilibria*, 69:33-50.
- van Pelt, A., Deiters, U.K., Peters, C.J., e Arons, J. S., 1993. The Limiting Behavior of the Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory at High Temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 90:45-56.
- Verotti Fo., C., 1993. Modificação da Equação de Estado de Soave e sua Aplicação ao Equilíbrio Líquido-Vapor. Tese de Mestrado, Escola Politécnica/UFBA, Salvador-BA.
- Wilson, G. M., 1964. Vapor-Liquid Equilibria, Correlation by Means of a Modified Redlich-Kwong Equation of State, *Adv. Cryog. Eng.*, 9:168-176.